



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Química

**Implementación del método EPA 8270D para el
análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos
(PAHs), en matrices de aguas**

TRABAJO MONOGRÁFICO

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Pedro Cesar ALTAMIRANO PIZARRO

ASESOR

Mg. Scila REÁTEGUI SÁNCHEZ

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Altamirano, P. (2020). *Implementación del método EPA 8270D para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), en matrices de aguas*. [Trabajo monográfico de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Hoja de metadatos complementarios

Código ORCID del autor	—
DNI o pasaporte del autor	40220323
Código ORCID del asesor	0000-0002-3284-1256
DNI o pasaporte del asesor	07910003
Grupo de investigación	Ninguno
Agencia financiadora	Autofinanciado
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Laboratorio Envirotest Calle B Mz C lote 40 Urb Habilidad Industrial- San Martín de Porres-Lima 15311. Latitud: 11°59'31" Longitud: 77°03'40" Elevación: 63m s.n.m.
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2016
Disciplinas OCDE	1.04.07-Química Analítica https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.04.07



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1
“Año de la Universalización de la Salud”

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TRABAJO MONOGRÁFICO VIRTUAL

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Mg. Neptalí Ale Borja** (Presidente), la **Dra. Gloria Alejandrina Cosco Salguero** (Miembro) la **Mg. Elizabeth Deza Martí** (Miembro) la **Mg. Scila Reátegui Sánchez** (Asesora), habiendo presentado para tal efecto el **TRABAJO MONOGRÁFICO**, titulado “**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO EPA 8270D PARA EL ANÁLISIS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs), EN MATRICES DE AGUAS**” después de **SUSTENTADO Y APROBADO** el **TRABAJO MONOGRÁFICO** elaborado por el Bachiller en Química: **Pedro Cesar Altamirano Pizarro**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

DIECISIETE

17

.....
(LETRA)

.....
(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 22 de diciembre de 2020

Dra. GLORIA ALEJANDRINA COSCO SALGUERO
MIEMBRO

Mg. NEPTALI ALE BORJA
PRESIDENTE

Mg. ELIZABETH DEZA MARTÍ
MIEMBRO

Mg. SCILA RATEGUI SANCHEZ
ASESORA



UNMSM

Firmado digitalmente por LINARES
FUENTES Thais Cleofe FAU
20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 31.12.2020 15:30:04 -05:00

Dra. THAIS CLEOFÉ LINARES FUENTES
Directora (e) de la E.P. de Química

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a mi familia que son el motivo principal para ser mejor, tanto de manera profesional y como persona día a día, en especial a mi señora madre Mercedes Pizarro, y a las personas que contribuimos a hacer ciencia y con ello al desarrollo del país.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la empresa Envirotest S.A.C, a través de su Gerente General el Sr. Carlos Tirado quien me ha brindado las facilidades de sus instalaciones, equipamiento, materiales y reactivos para la realización del presente trabajo monográfico.

Agradezco a la Mg Scila Reátegui por brindarme su tiempo, paciencia, dedicación y su asesoría en la elaboración del presente Trabajo Monográfico.

Finalmente agradecer a mis amigos Nancy Pariona, Rosa Avilés, Dean Tejada, Ever Oliva y Brandon Yeh; familiares y personas cercanas que me apoyaron a seguir adelante.

Muchísimas Gracias.

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

1. PAHs: Siglas en inglés para los hidrocarburos aromáticos policíclicos. La misma en español es HAPs.
2. GC/MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
3. VOCs: Compuestos orgánicos volátiles.
4. SVOCs: Compuestos orgánicos semivolátiles.
5. OSHA: Administración de seguridad y salud ocupacional de los Estados Unidos.
6. EPA: Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos.
7. NIOSH: Instituto nacional de seguridad ocupacional y salud de los Estados Unidos.
8. ECA: Estándar de calidad ambiental.
9. FID: Detector de ionización por flama.
10. HPLC: Cromatografía líquida de alta performance.
11. NTP: Norma técnica peruana.
12. CCV: Verificación Continua de la curva de calibración.
13. ICV: Verificación Inicial de la curva de calibración.
14. DFTPP: Decafluorotriphenilfosfina.
15. PFTBA: Perfluoroterbutilamina.
16. LDM: Limite de detección del método.
17. LCM: Limite de cuantificación del método.
18. BK-M: Blanco de método.
19. MC: Muestra control.
20. MF: Muestra Fortificada.
21. MD: Muestra Duplicada.
22. LD₅₀: Valores de dosis letal para el 50% de la población expuesta.
23. ISO: Organismo internacional de normalización.
24. REMCO: Comité de materiales de referencia.
25. NIST: Instituto nacional de estándares y tecnología.
26. UHP: Ultra alta pureza.
27. DDT: Diclorodifeniltricloroetano.
28. DDE: Diclorodifenildicloroetileno.
29. DDD: Diclorodifenildicloroetano
30. RT: Tiempo de retención del analito.
31. RRT: Tiempo de retención relativo.
32. HETP: Altura equivalente a un plato teórico.
33. ANOVA: Análisis de varianza.

- 34. PTFE: Politetrafluoroetileno.
- 35. MINAM: Ministerio del ambiente.
- 36. INACAL: Instituto Nacional de la Calidad.
- 37. SIM: Monitoreo de Iones seleccionados.
- 38. SCAN: Escaneo general de iones.
- 39. IAS: International Accreditation Service

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
I. INTRODUCCIÓN	3
II. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo General.....	5
2.2 Objetivos Específicos	5
III. FUNDAMENTO TEÓRICO	6
3.1 Antecedentes relacionados con la identificación de los PAHs ¹	6
3.2 Denominación y génesis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) ²	7
3.2.1. Propiedades físicas y químicas de los PAHs. ³	8
3.2.2. Reacciones de formación y estructura química de los PAHs ²	10
3.3 Presencia de los PAHs en el medio ambiente ^{1,2}	11
3.3.1. Interacciones de los PAHs con el agua. ^{2,3}	13
3.4 Uso de los PAHs en la industria ^{2,3}	14
3.5 Exposición de los seres vivos a los PAHs, su acción biológica y sus efectos en la salud ^{1,6}	14
3.6 LEGISLACIÓN ¹	18
3.6.1. Definición de matrices acuosas y analitos a ser acreditadas, Norma Técnica Peruana (NTP 214.042) ⁹	19
3.7 Protección del consumidor y del medio ambiente ¹	20
IV. SELECCIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	21
4.1 Métodos de análisis aplicados para la determinación de los PAHs.	21
4.2 Criterios considerados para la aplicación de la metodología ^{10,11}	21
4.3 Interferencias consideradas en la aplicación del método ^{12,13}	22
4.4 Descripción del método EPA 8270 D ¹³	23
4.5 Control de Calidad asociado al método ^{13,15,16,17,18,}	26
4.6 Instrumentación del método seleccionado: cromatografía de gases ¹⁹	29

4.6.1.	Gas Portador ^{19,20}	30
4.6.2.	Sistema de inyección de muestra ^{19,20,21}	31
4.6.3.	Las Columnas Cromatográficas ^{19,20}	33
4.6.4.	La fase estacionaria ^{19,20}	34
4.6.5.	Sistemas de Control de Temperatura ¹⁹	35
4.7	El Análisis Cuantitativo ¹⁹	36
4.7.1.	El Método del estándar interno.	36
4.8	El Detector de Masas ¹⁹	37
4.8.1.	Fundamentos de la espectrometría de masas	37
4.8.2	Sistemas de entrada de la muestra en un espectrómetro de masas.	39
4.8.3.	Fuente de Iones.....	39
4.8.4.	Analizador de Masas:.....	42
4.8.5.	Detectores	43
4.8.6.	Sistemas de Vacío.....	44
4.9	Cromatografía de gases acoplada al espectrómetro de masas ¹⁹ .	47
4.9.1.	Técnicas de Medida en GC/MS	48
4.10	Implementación (verificación) de un método analítico ^{23,24}	51
4.10.1.	Límite de Detección del Método ²⁵	52
4.10.2.	Límite de Cuantificación del Método	52
4.10.3.	La Precisión ²³	53
4.10.4.	La repetibilidad y la reproducibilidad ^{23,25}	53
4.10.5.	Veracidad ²³	54
4.10.6.	La exactitud	55
4.10.7.	El Intervalo de Trabajo	55
4.10.8.	Intervalo de trabajo del método y del instrumento.....	55
4.10.9.	Evaluación del intervalo de trabajo del instrumento	56
4.10.10.	Evaluación del intervalo de trabajo del método	56
4.10.11.	Incertidumbre ^{26,27}	57
4.10.12.	Fuentes de incertidumbre	57

4.10.13. Componentes de la incertidumbre	57
4.10.14. Proceso de estimación de la incertidumbre de medida.....	58
V. PARTE EXPERIMENTAL	60
5.1 Instrumentación, materiales y reactivos.....	60
5.1.1. Instrumentación	60
5.1.2. Materiales:	60
5.1.3. Reactivos:	60
5.2 Procedimiento Experimental	61
5.2.1. Extracción del Analito a partir de las Muestras ^{17,29,30}	61
5.3. Identificación de los picos cromatográficos	66
5.4 Límite de detección del método	86
5.5 Límite de cuantificación del método.....	86
5.6 Precisión, veracidad	87
5.7 Rango del Trabajo del Método	87
5.8 Incertidumbre	87
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	88
6.1 Control del método EPA 8270D	88
6.2 Control del detector (DFTPP).....	88
6.3 Tratamiento estadístico de la implementación del método	91
6.3.1. Límites de detección y cuantificación	91
6.3.2. Límite de Detección del Método.....	91
6.3.3. Precisión	94
6.3.4. Veracidad.....	110
6.3.5. Exactitud	119
6.3.6. Linealidad y Rango de Trabajo del Método	119
6.3.7. Estimación de la Incertidumbre de la Medición	133
Factores de la Incertidumbre de Medición.....	146
Factores de la Incertidumbre de Medición.....	154
Factores de la Incertidumbre de medición.....	162

Validación del modelo de asociación de incertidumbre.....	164
6.3.8 Resultados Experimentales.....	166
VII. CONCLUSIONES	172
VIII. RECOMENDACIONES.....	174
IX. BIBLIOGRAFIA.	175
X. ANEXOS.	178

INDICE DE FIGURAS

Fig. 3.1	Posibles vías formación de PAHs como Benzo(a) pireno mediante la reacción de pirólisis (La temperatura de formación de estos compuestos varía en el rango 400 – 1000 °C) ⁴	10
Fig. 3.2	Estructuras químicas de los PAHs considerados por la metodología EPA 8270D. ⁵	11
Fig. 3.3	Ciclo de los PAHs en el medio ambiente. ⁵	12
Fig. 3.4	La estructura básica del Antraceno y como la sustitución de un hidrógeno por un grupo metilo origina la región bahía (bay) y lo hace potencialmente carcinogénica. ⁷	15
Fig. 3.5	Representación esquemática del metabolismo del Benzo(a) pireno en humanos. EH: Epóxido hidrolasa. GST: Glutation-S-Transferasa. ⁶ . ¡Error! Marcador no definido.	
Fig. 4.1	Cálculo del factor Cola (Tailing) de un pico cromatográfico. ¹³	25
Fig. 4.2	Diagrama de un cromatógrafo de gases	29
Fig. 4.3	Velocidades de Flujo para en nitrógeno, helio e hidrógeno (Curvas de Van Deemter) ²⁰	31
Fig. 4.4	Sistema de inyección de muestra para un cromatógrafo de gases ¹⁹	32
Fig. 4.5	Estructura Química de la fase estacionaria de la columna SLB-5 Columna Capilar usada en Cromatografía de Gases. ²⁰	34
Fig. 4.6	Curva de Calibración por estándar Interno ²²	37
Fig. 4.7	Componentes de un Espectrómetro de Masas	38
Fig. 4.8	Fuente de impacto de electrones	40
Fig. 4.9	Reacciones características en la fuente de impacto electrónico	41
Fig. 4.10	Analizador de masas cuadrupolar	42
Fig. 4.11	Multiplicador de electrones de Dínodo Continuo	43
Fig. 4.12	Esquema de una bomba difusora de aceite	44
Fig. 4.13	Sección transversal de una bomba de vacío de paletas rotativas de dos etapas	46
Fig. 4.14	Esquema de un sistema de GC/MS capilar típico	47
Fig. 4.15	Escaneo en función del analizador cuadrupolo, cada masa que comienza en el inicio del escaneo de la m1 y el final de la m2, es registrada sólo una vez durante el escaneo	49

Fig. 4.16	Escaneo SIM en un analizador cuadrupolo, el tiempo de escaneo total se divide en tres masas individuales m_1 , m_2 y m_3 con sus largos tiempos de permanencia correspondientes	50
Fig. 4.17	A) Ejemplo típico de una curva de respuesta obtenida con un método instrumental. Se identifican las características de desempeño “intervalo de trabajo”, “intervalo lineal”, “sensibilidad analítica”, “LDM” y “LCM”. (LOD, LOQ) B) Ejemplo típico de una curva.....	56
Fig. 5.1	Pasos a seguir para la extracción de las muestras de agua según la metodología EPA 3510C	63
Fig. 5.2	Pasos para la limpieza del extracto de la muestra de agua (en caso de ser necesario) antes de ser corrido en el GC/MS (Método EPA 3630C)	64
Fig. 5.3	Presentación de la Identificación de un Naftaleno, según la Librería NIST	67
Fig. 5.4	Identificación de cada analito que constituyen los PAHs, surrogados y estándares internos utilizados en la metodología EPA 8270D.....	80
Fig. 5.5	Cromatograma del estándar de PAHs (La leyenda se encuentra en la tabla 5.2)	82
Fig. 5.6	Pico correspondiente a la Decafluorotriphenilfosfina (DFTPP)	83
Fig. 5.7	Identificación de la Decafluorotriphenilfosfina (DFTPP) en la librería NIST	84
Fig. 5.8	Cromatogramas del estándar de los componentes que establece el control del hardware según la metodología EPA 8270D	85
Fig. 6.1	Determinación de la Normalidad para los datos obtenidos por los 3 analistas en el LDM-LCM de los PAHs (Naftaleno)	93
Fig. 6.2	Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación de la Precisión en los PAHs-Naftaleno para Aguas de Uso y Consumo Humano.....	101
Fig. 6.3	Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación de la Precisión en los PAHs-Naftaleno para Aguas Naturales	102
Fig. 6.4	Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación de la Precisión en los PAHs-Naftaleno para Aguas Residuales.....	102
Fig. 6.5	Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano	104
Fig. 6.6	Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural.....	105

Fig. 6.7	Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual	106
Fig. 6.8	Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano.....	107
Fig. 6.9	Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural	109
Fig. 6.10	Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual.....	110
Fig. 6.11	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano	111
Fig. 6.12	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano	112
Fig. 6.13	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano	112
Fig. 6.14	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural.....	114
Fig. 6.15	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural.....	114
Fig. 6.16	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural.....	115
Fig. 6.17	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual	116
Fig. 6.18	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual	117
Fig. 6.19	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual	118

Fig. 6.20	Gráfica obtenida al momento de plotear los valores obtenidos de X e Y para el PAHs - Naftaleno	120
Fig. 6.21	Gráfica de los residuos obtenidos en la curva de calibración PAHs – Naftaleno.....	123
Fig. 6.22	Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación del Rango de Trabajo (Muestra Compósito) en los PAHs-Naftaleno para Aguas Naturales.....	126
Fig. 6.23	Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para la muestra Compósito	127
Fig. 6.24	Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para la muestra Compósito	129
Fig. 6.25	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito	130
Fig. 6.26	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito	131
Fig. 6.27	Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito	132
Fig. 6.28	Diagrama de Ishikawa para determinar cuáles son los factores que contribuyen en la Estimación de la Incertidumbre para los PAHs en agua (Naftaleno).....	137
Fig. 6.29	Factores que contribuyen en la estimación de la Incertidumbre expandida en el Nivel I.....	146
Fig. 6.30	Factores que contribuyen en la estimación de la Incertidumbre expandida en el Nivel II	154
Fig. 6.31	Factores que contribuyen en la estimación de la Incertidumbre expandida en el Nivel III	162
Fig. 6.32	Relación obtenida entre la Incertidumbre Expandida y el resultado a ser reportado (en unidades de mg/L), se observa una relación cuadrática .	164

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Actividad Industrial de los PAH's ²	8
Tabla 3.2	Propiedades físicas y químicas de los PAHs ³	9
Tabla 3.3	Mecanismos de dispersión de los PAHs en la atmósfera ³	12
Tabla 3.4	Concentraciones máximo permisible de los PAHs. ³	13
Tabla 3.5	Potencial carcinógeno relativo al benzo(a)pireno ³	15
Tabla 3.6	Factor de toxicidad equivalente relativo al Benzo(a)pireno. ³	16
Tabla 3.7	Datos relativos a los efectos carcinógenos, genotóxicos y mutagénicos de algunos PAHs. ⁶	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 3.8	Límites Máximos Permisibles de los PAHs en matrices acuosas (MINAM) .	19
Tabla 4.1	Métodos EPA para la determinación de los PAHs ¹⁰	21
Tabla 4.2	Clasificación de los Compuestos Orgánicos ¹⁴	23
Tabla 4.3	Criterios de abundancia para los iones de las masas que conforman el DFTPP ¹³	24
Tabla 4.4	Tiempo de permanencia por ion y sensibilidad relativa en el modo SIM a velocidad de escaneo constante.....	50
Tabla 5.1	Condiciones del Sistema GC/MS utilizados para la implementación del método.....	65
Tabla 5.2	Orden de elución de los compuestos indicando los tiempos de retención y sus iones.....	81
Tabla 5.3	Componentes de control del Hardware establecido por la metodología EPA 8270	85
Tabla 5.4	Concentraciones finales de los PAHs.....	86
Tabla 6.1	Resultados obtenidos para el control del DFTPP	88
Tabla 6.2	Resultados obtenidos para el control del Factor Cola.....	89
Tabla 6.3	Resultados obtenidos para el control de la degradación del Puerto de Inyección	90
Tabla 6.4	Estándares, reactivos y soluciones utilizados para determinar el LDM-LCM de los PAHs.	91
Tabla 6.5	Concentraciones obtenidas por los 3 analistas para la determinación del LDM-LCM para los PAHs (Naftaleno).....	92
Tabla 6.6	Variables estadísticas usadas para la determinación del LDM-LCM de los PAHs (Naftaleno).....	93

Tabla 6.7	Verificación de los valores obtenidos para el LDM-LCM de los PAHs (Naftaleno).....	94
Tabla 6.8	Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para agua de uso y consumo humano.....	95
Tabla 6.9	Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para Agua Natural	99
Tabla 6.10	Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para Agua Residual	100
Tabla 6.11	Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el Naftaleno en Agua de Uso y Consumo Humano	103
Tabla 6.12	Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el Naftaleno en Agua de Natural	104
Tabla 6.13	Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el Naftaleno en Agua Residual	105
Tabla 6.14	Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en Agua de Uso y Consumo Humano.....	107
Tabla 6.15	Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en Agua Natural.....	108
Tabla 6.16	Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en Agua Residual	109
Tabla 6.17	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para el Agua de Uso y Consumo Humano	111
Tabla 6.18	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para el Agua de Uso y Consumo Humano	111
Tabla 6.19	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para el Agua de Uso y Consumo Humano	112
Tabla 6.20	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Natural.....	113
Tabla 6.21	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Natural.....	114
Tabla 6.22	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Natural.....	115

Tabla 6.23	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Residual	116
Tabla 6.24	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Residual	117
Tabla 6.25	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Residual	118
Tabla 6.26	Curva de calibración para los PAHs - Naftaleno (Valores de X e Y) ...	119
Tabla 6.27	Normalidad de los Valores de X e Y obtenidos en la curva de calibración de los PAHs - Naftaleno.....	121
Tabla 6.28	Verificación de la correlación que existe entre los Valores de X e Y obtenidos en la curva de calibración de los PAHs – Naftaleno	121
Tabla 6.29	Validación para el modelo lineal en la curva de calibración de los PAHs – Naftaleno	122
Tabla 6.30	Análisis para los residuales obtenidos en curva de calibración de los PAHs – Naftaleno.....	123
Tabla 6.31	Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para la muestra Compósito (para determinar el rango de trabajo del método)	125
Tabla 6.32	Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el PAHs (Naftaleno) en las muestras Compósito	127
Tabla 6.33	Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en la muestra Compósito.....	128
Tabla 6.34	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito	130
Tabla 6.35	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito ..	131
Tabla 6.36	Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito ..	132
Tabla 6. 37	Curva de calibración obtenida para el PAHs (Naftaleno).....	134
Tabla 6.38	Valores obtenidos en el laboratorio para la precisión en las aguas de uso y consumo humano (Nivel I) para el PAHs (Naftaleno)	135
Tabla 6.39	Datos para la estimación de la incertidumbre de la regresión	139
Tabla 6.40	Incertidumbres de las microjeringas utilizadas.....	140
Tabla 6.41	Factores que intervienen en la estimación de la incertidumbre de la solución madre	141

Tabla 6.42	Incertidumbre de los puntos de calibración de la curva utilizada.....	141
Tabla 6.43	Incertidumbre del rango de calibración.....	142
Tabla 6.44	Componentes para estimar la incertidumbre combinada.....	144
Tabla 6.45	Componentes para estimar el coeficiente de cobertura.....	144
Tabla 6.46	Valores obtenidos en el laboratorio para la precisión en las aguas Naturales (Nivel II) para el PAHs (Naftaleno).....	147
Tabla 6.47	Componentes para estimar la incertidumbre combinada.....	153
Tabla 6.48	Componentes para estimar el coeficiente de cobertura.....	153
Tabla 6.49	Valores obtenidos en el laboratorio para la precisión en las aguas Residuales (Nivel II) para el PAHs (Naftaleno)	155
Tabla 6.50	Componentes para estimar la incertidumbre combinada.....	161
Tabla 6.51	Componentes para estimar el coeficiente de cobertura.....	161
Tabla 6.52	Incertidumbres y rangos de concentración obtenidos para cada tipo de matriz de agua analizado	163
Tabla 6.53	Incertidumbres obtenida para una muestra analizada cuyo valor de concentración (mesurando) fue de 0.00200 (mg/L), el cual se ha obtenido utilizando la ecuación de la gráfica de la fig 6.32.....	165
Tabla 6.54	Límite de Detección y Cuantificación obtenidos para cada analito que constituyen los PAHs analizados.....	166
Tabla 6.55	Rango de Trabajo del Instrumento obtenido para cada analito que constituyen los PAHs analizados.....	167
Tabla 6.56	Rango de Trabajo del Método obtenido para cada analito que constituyen los PAHs analizados	168
Tabla 6. 57	Precisión obtenida de los datos para cada analito que constituyen los PAHs analizados (Prueba de Barlett y Anova de un factor).....	169
Tabla 6.58	Veracidad obtenida de los datos para cada analito que constituyen los PAHs analizados (Prueba t de una muestra)	170
Tabla 6.59	Incertidumbre expandida e intervalos de concentración para cada nivel analizado, de cada analito que constituyen los PAHs analizados	171

RESUMEN

El análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en matrices de aguas, que para efectos de la implementación del método EPA 8270 D Rev 4 han sido agrupados como Aguas de Uso y Consumo Humano, Aguas Naturales y Aguas Residuales, se realiza aplicando la técnica de cromatografía de gases acoplado al detector de Masas.

El límite de detección, precisión, veracidad (exactitud), linealidad y rango de trabajo e incertidumbre son los parámetros estadísticos evaluados para el analito Naftaleno y en la que participaron tres analistas en la implementación del método EPA 8270 D Rev 4. Los hidrocarburos restantes están referidos en un cuadro aparte.

En una serie de siete repeticiones y con el concurso de los tres analistas, se determinó el valor del límite de detección y de cuantificación al 99% de confianza. Estos fueron 0.00003 y 0.00009 mg/L.

La consistencia de los datos se demuestra mediante las pruebas de Mandel, Cochran y Grubbs cuando, los analistas, realizan corridas con Agua de Uso y Consumo Humano, Agua Natural y Agua Residual; para tres niveles de concentración o valor teórico del fortificado para cada nivel: 0.00016; 0.00080 y 0.00700 mg/L, respectivamente. Una precisión al 95% de confianza demuestra que los resultados de los datos evaluados son consistentes. Al evaluar la normalidad de los datos, para cada nivel, aplicando la prueba de Anderson Darling al 95% de confianza (p value mayores a 0.05), los valores obtenidos fueron 0.273, 0.344 y 0.218. Como son mayores de 0.05, se demuestra que los datos siguen una tendencia normal. La precisión entre analistas, para los tres niveles de concentración evaluados, se mide al aplicar las pruebas estadísticas de Barlett o de homogeneidad de varianzas y medias de un factor o ANOVA. Los valores de 0.403; 0.709 y 0.765, fueron obtenidos para la primera prueba y de, 0.824, 0.709 y 0.848 para el ANOVA. Con los resultados, obtenidos por los tres analistas, se comprueba la existencia de homogeneidad de las varianzas y las medias. Las repeticiones de cada analista, con el valor teórico del fortificado para cada nivel, sirvieron para evaluar la veracidad mediante la prueba t de una muestra. Los valores de 0.217; 0.541 y 0.885, para el primer nivel, de 0.932; 0.703 y 0.287, para el segundo nivel, y de 0.683; 0.954 y 0.382, para el tercer nivel, muestran que los datos son veraces.

Para conocer el rango de la curva de calibración obtenida, se determinó su coeficiente de correlación. La relación es lineal porque el valor de 0.9997 para R^2 es mayor que 0.99. Los valores de 0.296 y 0.290, mayores que 0.05, fueron obtenidos al evaluar los valores de p y con ellos se determinaron su grado de correlación, que fue de 2.419. Como este valor es mayor que 0, muestra un buen grado de correlación entre las variables y al proveer, el análisis de residuales, un valor para p de 0.810, lo cual demuestra la homeocedasticidad e independencia de los datos. De ahí que el modelo de Horwitz se valida, porque al graficar los residuos se demuestra la ausencia de tendencia en la gráfica. Para evaluar el rango de trabajo de la muestra se preparó como prototipo un compuesto cuya concentración de 0.00800 mg/L, es el valor máximo que puede cuantificar la curva en lo que a la muestra se refiere y para su validación, a este nivel, los analistas corrieron 10 repeticiones. Al realizar las pruebas de normalidad, se obtuvo un valor de 0.121 para p, la precisión de Barlett reporta 0.664 como valor de p y este valor para ANOVA de un factor fue 0.892. El rango quedó validado al obtener, para la veracidad, valores de p de 0.325; 0.426 y 0.560, respectivamente. Para estimar la incertidumbre de las muestras a tres niveles se establecieron los factores que sobre ella influyen: sesgo, analistas, concentración de la curva de calibración del equipo, volumen de concentrado de la muestra y volumen de muestra utilizada en el análisis. A continuación, y utilizando la ley de propagación de incertidumbres, se estimó la incertidumbre combinada. Los valores obtenidos al estimar la incertidumbre expandida son:

0.00016 ± 0.0006 , para el Agua de Uso y Consumo Humano.

0.00080 ± 0.0009 , para el Agua Natural.

0.00700 ± 0.00063 , para el Agua Residual.

I. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) fueron identificados al establecer la relación que existía entre estos compuestos y el cáncer de escroto, que exteriorizaban los trabajadores de la industria carboquímica y textil. Estos descubrimientos estuvieron relacionados con la maquinaria utilizada y no con el proceso productivo. En el año de 1929, al ser aislado el primer PAHs permitió sintetizar el dibenzo (a,h) antraceno y demostrar su potencial carcinogénico.

Anillos bencénicos fusionados que tienen al Naftaleno como estructura fundamental forman los PAHs, que son compuestos formados por átomos de carbono e hidrógeno mediante reacciones de pirólisis a temperaturas entre 400 y 1000°C. Fuentes de origen natural, como los incendios forestales, erupciones volcánicas y la combustión del petróleo; así como las antropogénicas, entre ellas, las calefacciones domésticas, emisiones de vehículos de motor, alimentos ahumados, consumo de tabaco, procesos industriales; favorecen su formación. Al ser compuestos no polares poseen carácter lipofílico, el cual se incrementa de forma proporcional al aumentar, en su composición, el número de los anillos aromáticos. Son inestables fotoquímicamente y debido a su degradación presentan problemas, razón por la cual son almacenados en frascos de color ámbar. Su relativa volatilidad y capacidad de adsorción permiten su transporte a lugares muy distantes en relación a aquél donde fueron formados, haciendo que los PAHs se encuentren distribuidos en todos los ambientes del planeta y dejando de ser un problema de contaminación local para pasar a ser un problema global. En el aire se adhieren a partículas de polvo, se fijan firmemente a las partículas del suelo y algunos de ellos se movilizan, suspendidos en el agua, a través del suelo. De ahí que, al ingresar estos compuestos a las aguas superficiales, a través de la atmósfera, los vertidos directos y de los procesos de filtración, además de experimentar fotooxidaciones y diversas reacciones de degradación, producen oxidación química y biodegradación de la actual fauna marina. Hoy se sabe que debido a la existencia de la región “bay”, que eleva las propiedades electrofílicas permitiendo interaccionar, a los PAHs, con enlaces covalentes como en los derivados del antraceno, lo hacen poseer actividad carcinogénica, inmunosupresora o mutagénica en los seres humanos, razón por la cual y en lo que a calidad de agua se refiere, el **Ministerio del Ambiente** ha legislado en el **Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM** acerca de estos compuestos, dentro de los

Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Agua, comprendiendo al Benzo(a)pireno como hidrocarburo aromático en la **Categoría 1-A:** Aguas destinadas a la producción de agua potable y en la **Categoría 4:** Conservación del medio ambiente acuático al Benzo(a)pireno, Antraceno y Fluoranteno; según las categorías que ha listado el ente gubernamental.

El Laboratorio Envirotest, en cumplimiento de la **NORMA (Decreto Supremo N° 015-2015-MINAM)** y buscando regirse en lo establecido en el ECA de agua; para ofrecer el ensayo de PAHs en aguas emitiendo resultados confiables a sus clientes, ha implementado el método **EPA 8270D**. Para ello se deben evaluar, previamente, los parámetros estadísticos necesarios en los que se fundamenta la **Metodología**.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Implementar (Verificar) el método de análisis EPA 8270D en matrices de agua, para los PAHs mediante la evaluación de los límites de detección y cuantificación, precisión, veracidad de los resultados, rango de trabajo del método y la incertidumbre, como parámetros establecidos.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Establecer las condiciones de trabajo para la aplicación del Método EPA 8270D.
- b) Obtener límites de cuantificación, menores o iguales a los establecidos en ECA de Agua de la legislación peruana.
- c) Establecer las fuentes de Incertidumbre y determinar su influencia en el resultado final.

III. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 Antecedentes relacionados con la identificación de los PAHs ¹

En 1775, el médico británico Percival Pott estableció, por primera vez, la conexión entre estar expuesto a agentes químicos y el cáncer en los genitales (epiteloma de escroto). Él llegó a esta conclusión relacionando las consultas médicas de una gran cantidad de pacientes, que realizaban labores de deshollinado, con un tipo particular de tumor que ellos padecían. Sin embargo, fueron necesarios cien años para que von Volkmann identificara un alto promedio de cáncer en los obreros de la industria carboquímica y de la parafina. Por otro lado, Bell en 1876, evidenció similitud en la industria textil, deduciéndose que este problema se originaría en el lubricante que se utiliza en la maquinaria y no en el proceso textil. Lo descrito, inducía a pensar que la causa de esta enfermedad eran los derivados del petróleo y el carbón; debiéndose esperar hasta 1918, fecha en la que los patólogos japoneses dejaron bien establecido que el alquitrán era uno de los causantes del cáncer a la piel.

Por otro lado, la complejidad en la composición del alquitrán, impidió identificar a los compuestos químicos responsables de la agresión de tipo químico. Al respecto, Bloch y Dreifuss, en 1921, identificaron algunas de las características químicas de los componentes del alquitrán, entre los cuales se incluía a un grupo de los hidrocarburos policíclicos, a los que se les asociaba capacidad para producir el cáncer. Sin embargo, fue Kennaway quien obtuvo compuestos carcinógenos similares al someter al petróleo, al isopreno, al acetileno, al colesterol, las levaduras y todo tipo de materia orgánica, a altas temperaturas y pirolisis. Mayneord y Hieger, por su parte, evaluaron la fluorescencia de todos estos compuestos y llegaron a la conclusión que los compuestos que se derivan del alquitrán de hulla y los pirolíticos, pertenecían a la misma clase. Pero fue recién en 1929, que se pudo sintetizar el primer hidrocarburo policíclico potencialmente carcinogénico, conocido como dibenzo(a,h) antraceno, el que sirvió como base para demostrar la capacidad carcinogénica de este tipo de hidrocarburos.

3.2 Denominación y génesis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's)²

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos, comúnmente identificados como “PAHs” debido a las letras iniciales en inglés (polycyclic aromatic hydrocarbons), incluye a un grupo de más de cien (100) moléculas diferentes donde la unidad fundamental de estos compuestos químicos es el benceno (C_6H_6) y la denominación de aromático se debe a un olor característico que también se hace extensivo a los compuestos que son derivados de él. La denominación de “policíclicos” se debe a que muchos de ellos poseen varios anillos aromáticos y se dice que son compuestos ubicuos, porque de manera generalizada se encuentran en el medio ambiente como parte de la combustión de la materia orgánica que se encuentra ampliamente distribuida en forma de carbón, madera, vegetación, combustibles fósiles, tabaco; etc. Al considerar a las Fuentes Naturales como origen de los PAHs nos referimos a la combustión natural de la materia orgánica durante las erupciones volcánicas y los incendios forestales naturales, así como en el petróleo que contiene cerca del 1% de los PAHs y que depende, en gran medida, del origen del crudo. Sin embargo, la preocupación actual reside en la formación de PAHs durante la combustión incompleta del petróleo y sus derivados; así como también de todo tipo de materia orgánica. Entre las fuentes antropogénicas se encuentran las calefacciones domésticas, las emisiones de los vehículos, los procesos industriales cuya consecuencia de su desarrollo en el último siglo ha sido la producción de los PAHs. Otras fuentes de este tipo lo constituyen el hábito por el consumo de tabaco y por alimentos muy cocinados, en particular a fuego lento o fritos (tabla 3.1).

Tabla 3.1 Actividad Industrial de los PAH's²

Principales HAP incluidos en el estudio y tipo de industria donde más frecuentemente se producen	
HAP	Actividad industrial
Naftaleno ^a	Horno de coque, alta temperatura
Acenaftaleno ^a	Horno de coque, baja temperatura
Acenafteno ^a	Destilación de alquitrán, alta temperatura
Fluoreno ^a	Destilación de alquitrán, baja temperatura
Fenantreno ^a	Fundición de aluminio
Antraceno ^a	Impregnado de cerámica
Fluoranteno ^a	Recubrimiento de tuberías
Pireno ^a	Central térmica de carbón
Benzo(a)antraceno ^{a,b,c}	Embreado de madera
Cryseno ^{a,b}	Fabricación de electrodos de carbono
Benzo(b)fluoranteno ^{a,b,c}	Refinado de aceites
Benzo(k)fluoranteno ^{a,b,c}	Destilación de alquitrán del petróleo
Benzo(j)fluoranteno ^{*,a}	Coquificación de brea o betún del petróleo
Benzo(a)pireno ^{a,b,c}	Refinado del betún
Indeno(1,2,3-c,d)pireno ^{a,b,c}	Utilización de asfaltado en general
Benzo(g,h,i)perileno ^{a,b}	Asfaltado y reparación de carreteras
Dibenzo(a,h)antraceno ^{a,b,c}	Construcción de carreteras
Antantreno ^b	Manufactura, producción de negro de carbón
Cyclopenta(c,d)pireno [*]	Fabricación de neumáticos, goma y caucho, fundiciones de hierro, ahumado de pescado
<p>* No medido en la evaluación.</p> <p>^a 16 HAP incluidos en la evaluación de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA, <i>Environmental Protection Agency</i>).</p> <p>^b 9 HAP considerados como potencialmente cancerígenos por la Oficina Ejecutiva de Salud y Seguridad del Reino Unido (HSE, <i>Health and Safety Executive</i>).</p> <p>^c Clasificados por la IARC en los grupos 1, 2A o 2B (ver sección 5.3.2).</p>	

Fuente: Instituto Catalán de Oncología Antonio Agudo (2010)

3.2.1. *Propiedades físicas y químicas de los PAHs.*³

Los PAHs se caracterizan por tener dos o más anillos bencénicos fusionados, conteniendo solo carbono e hidrogeno y donde la mayoría está formada por estructuras polinucleares de tipo aromático. A condiciones ambientales son sólidos cristalinos de color oscuro, presentan altos puntos de ebullición y bajas presiones de vapor, debido a lo cual se les considera como compuestos orgánicos ligeramente volátiles. Son lipofílicas y esta propiedad es mayor cuando el peso molecular se incrementa. Las

reacciones de sustitución del hidrógeno, la desalquilación y adición de anillos bencénicos también ocurren en estos compuestos. Asimismo, se dice que son compuestos difíciles de degradar, debido a su carácter neutro y apolar; pero que presentan inestabilidad fotoquímica dando lugar a reacciones foto oxidativas y como consecuencia la ruptura de los anillos. Con el incremento del número de anillos aromáticos, aumentan su estabilidad, disminuyen su solubilidad en agua y son cada vez más tóxicos (tabla 3.2).

Tabla 3.2 Propiedades físicas y químicas de los PAHs³

PAHs	PM (g/mol)	PF (°C)	PE (°C)	Solubilidad (mg/L)	P _v (Pa)	log K _{ow}	log K _{oa}
naftaleno	128,19	80,5	218	1,93	36,81	3,37	5,13
acenafteno	154,21	96,2	277,5	3,93	1,52	3,92	6,23
acenaftileno	150,2	92	265- 275	0,76	4,14	4	6,47
fluoreno	166,2	116	295	1,01	0,72- 0,79	4,18	6,68
fenantreno	178,2	101	339	2,3 x10 ⁻³	0,11- 0,06	4,57	7,45
antraceno	178,2	216,2	340	0,0012	7,78 x10 ⁻²	4,54	7,34
pireno	202,3	156	360	7,6 x 10 ⁻⁴ (25°C)	-	5,18	8,61
fluoranteno	202,3	111	375	2,6 x 10 ⁻⁴ (25°C)	8,72x10 ⁻³	5,22	8,60
criseno	228,3	255	448	5 x 10 ⁻⁴	1,07x10 ⁻⁴	5,86	10,44
benzo[a]antraceno	228,3	160	435	5x10 ⁻⁴	6,06 x 10 ⁻⁴	5,91	9,54
benzo[a]pireno	252,3	175	495	0,26	2,13x 10 ⁻⁵	6,04	10,77
benzo[b]fluoranteno	252,3	168	481	1,98	-	5,8	-
benzo[k]fluoranteno	252,3	217	481	0,062	4,12 x 10 ⁻⁶	6	11,19
benzo[ghi]perileno	268,36	277	-	0,00003	2,25 x 10 ⁻⁵	6,5	11,02
dibenzo[a,h]antraceno	300,4	>350	525	1,20	-	6,75	-

PM: peso molecular, PF: punto de fusión, PE: punto de ebullición; P_v: presión de vapor
K_{ow}: coeficiente de partición octanol-agua
K_{oa}: coeficiente de partición octanol-aire

Fuente: Maza (2013)

3.2.2. Reacciones de formación y estructura química de los PAHs²

La formación de los PAHs en la mayoría de ambientes es resultado de la reacción de **pirólisis** de la materia orgánica, donde los compuestos orgánicos son descompuestos por el calor dando lugar a los PAHs. Este proceso se produce por la ausencia de oxígeno durante esta reacción. La tasa de formación se debe a la combustión. Si se produce bastante humo negro esto traerá mayores compuestos, como el hollín que tiene moléculas de PAHs polimerizadas (figura 3.1).

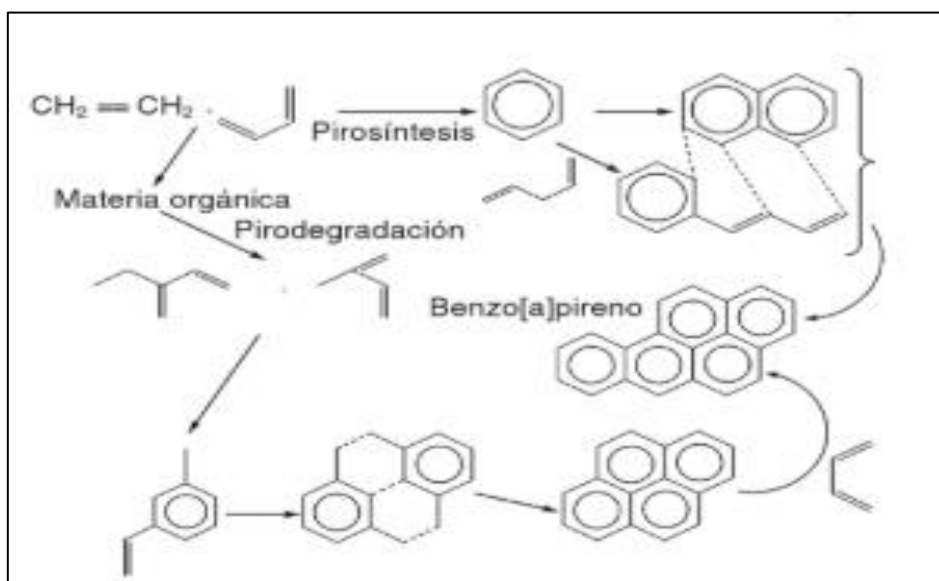


Fig. 3.1 Posibles vías formación de PAHs como Benzo(a) pireno mediante la reacción de pirólisis (La temperatura de formación de estos compuestos varía en el rango 400 – 1000 °C) ⁴

Fuente: Camean y col. (2006)

Las estructuras químicas de los PAHs, consideradas por la metodología EPA 8270D, son como siguen (figura 3.2).

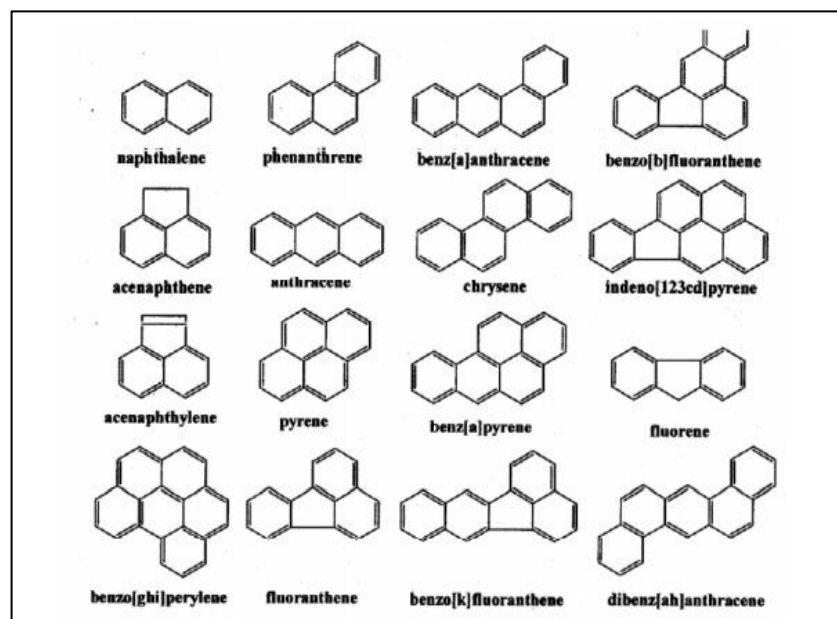


Fig. 3.2 Estructuras químicas de los PAHs considerados por la metodología EPA 8270D.⁵

Fuente: Van (2007)

3.3 Presencia de los PAHs en el medio ambiente^{1,2}

La diversidad de procesos que dan lugar a la formación de los PAHs, hace que éstos sean encontrados, en volúmenes chicas, en diferentes lugares de la tierra. Considerando la relativa volatilidad o la capacidad de adsorción de las moléculas de PAHs, a través del aire, éstas pueden ser transportadas y depositadas en lugares lejanos de la fuente emisora; ampliando el problema a nivel local, regional y a escala planetaria (tabla 3.3). El estudio de los cambios de concentración, en zonas remotas, nos permiten conocer cómo influye su origen antropogénico en los incrementos significativos de la línea base y como consecuencia establecer, de manera general, los riesgos a la que estamos expuestos todos los seres vivos (tabla 3.4).

Así mismo, debido a la multiplicación en el uso de automóviles y fuentes de combustión directa, estos compuestos han sido encontrados en concentraciones elevadas en el aire que contenían polvo proveniente de las ciudades; además han sido ubicados en los cuerpos de agua, sedimentos y en la nieve de los lagos de alta montaña. Posiblemente los PAHs estén incrustados a partículas del suelo o corran por él, contaminando el agua subterránea. De ahí que su presencia en el agua, probablemente, ocurra mediante procesos de filtración a partir de desechos de plantas industriales

y tratamiento de aguas residuales, teniendo en cuenta en los cuales se debe considerar que la mayoría de ellos son inmiscibles en el agua. También se pueden dar por vía atmosférica y lluvias (figura 3.3).

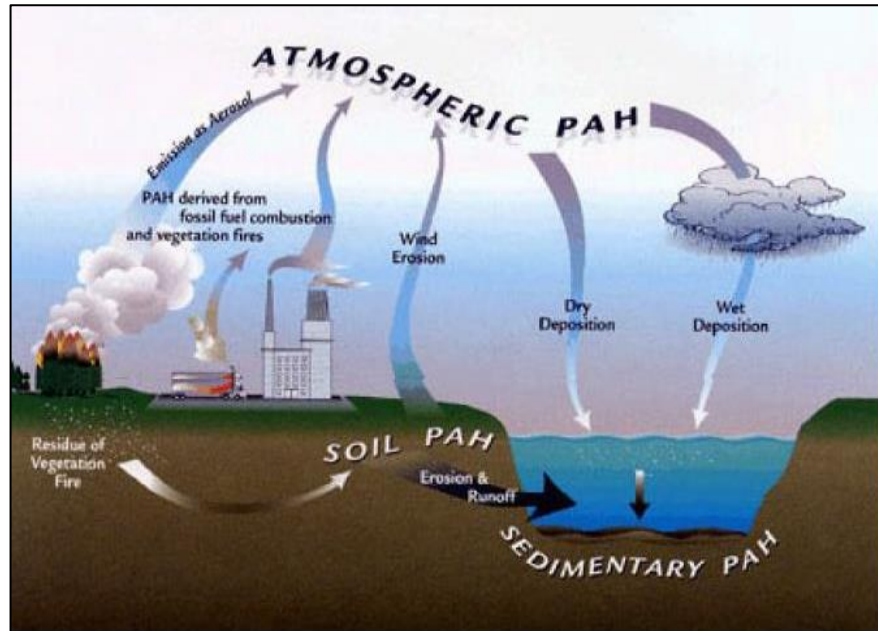


Fig. 3.3 Ciclo de los PAHs en el medio ambiente. ⁵
Fuente: Van (2007)

Tabla 3.3 Mecanismos de dispersión de los PAHs en la atmósfera ³

Mecanismo	Proceso
Transporte	El agente de transporte más importante de los PAHs en la atmósfera es el viento, llegándose a encontrar PAHs en Alaska y la Antártica.
Transformación física	Los PAHs emitidos en estado gaseoso a la atmósfera se agrupan entre ellos y con otros contaminantes, mediante aerosoles y partículas en suspensión, o bien el proceso contrario. Cuanto mayor es la masa molecular del hidrocarburo mayor es su tendencia a la adsorción sobre partículas. En realidad se da un equilibrio entre los PAHs en estado gaseoso, y adsorbidos sobre las partículas en suspensión.
Deposición	Conjunto de mecanismos por los cuales los PAHs absorbidos sobre la materia en suspensión se depositan sobre la superficie terrestre: <ul style="list-style-type: none"> • Deposición seca (sedimentación): caída de las partículas en suspensión sobre la superficie terrestre. • Deposición húmeda: mediante precipitaciones.
Procesos químicos de descomposición	Conjunto de reacciones con otros contaminantes en presencia de radiación solar. En ausencia de radiación solar, durante la noche, estos procesos se ven favorecidos por altas temperaturas.

Fuente: Maza (2013)

Tabla 3.4 Concentraciones máximo permisible de los PAHs.³

PAHs	Sistemas acuáticos (mg/L)	Suelos/Sedimentos (mg/kg)	Concentración Crítica en aire g/m ³
naftaleno	1,2	0,14	$1,4 \times 10^{-4}$
antraceno	0,07	0,12	$8,6 \times 10^{-6}$
fenantreno	0,3	0,51	$3,3 \times 10^{-5}$
fluoranteno	0,3	2,6	$1,3 \times 10^{-5}$
benzo[a]antraceno	0,01	0,36	$2,2 \times 10^{-7}$
Criseno	-	10,7	$1,3 \times 10^{-6}$
benzo[k]fluoranteno	0,04	2,4	$2,4 \times 10^{-7}$
benzo[a]pireno	0,05	2,7	$3,2 \times 10^{-8}$

Fuente: Maza (2013)

3.3.1. Interacciones de los PAHs con el agua.^{2,3}

Numerosos estudios han demostrado la presencia de PAHs en las aguas freáticas como resultado de la contaminación y los procesos de filtración de las aguas superficiales o de los suelos. Así mismo, los PAHs ingresan a las aguas superficiales a través de la atmósfera y los vertidos directos. Si los PAHs que se encuentran en medios acuosos llegan a concentrarse en sedimentos anóxicos, son mucho más persistentes que en el aire.

Algunos PAHs, desde las aguas superficiales, se evaporan a la atmósfera; pero la mayoría se adhiere a partículas sólidas y debido a su baja solubilidad en el medio acuoso se depositan en los sedimentos, en el fondo de ríos o lagos. Aquí, los PAHs, sufren reacciones de oxidación química, foto y biodegradación de la fauna marina presente, dando como resultado la formación de peróxidos, quinonas y dionas. La oxidación química de los PAHs se produce por el uso de la cloración y ozonización de las aguas para la destrucción de los agentes patógenos y la foto degradación ocurre debido a la acción de agentes oxidantes como el oxígeno, el ozono y los radicales OH.

En las reacciones de transformación biológica, algunos microorganismos oxidan directamente a los PAHs formando CO₂ y H₂O; en cambio otros, como los mamíferos acuáticos, han desarrollado rutas alternativas que metabolizan los PAHs mediante el citocromo P-450 incluido en la función oxidada.

3.4 Uso de los PAHs en la industria^{2,3}

Como derivados del crudo de petróleo; el alquitrán y la creosota son útiles para la construcción de carreteras. También, se utilizan en calefacción y centrales de energía; así como en las fábricas y fundiciones para la producción de aluminio, hierro y acero. Así mismo, son insumos para la elaboración de insecticidas, rodenticidas o acaricidas. El naftaleno es utilizado en la fabricación de antipolillas, el antraceno para producir antraquinona y es la materia prima para fabricar colorantes rápidos, fibras sintéticas, plásticos, monocristales y como disolvente en la industria maderera. El fenantreno sirve para elaborar colorantes y explosivos, según los estudios clínicos realizados; el fluoranteno se usa como corteza interna de las tuberías de acero y hierro dúctil para agua potable, así como también en los tanques de almacenamiento.

3.5 Exposición de los seres vivos a los PAHs, su acción biológica y sus efectos en la salud^{1,6}

En base a todo lo anterior, se sabe que todos los compuestos que forman el grupo de los PAHs está provisto de más de dos anillos de benceno enlazados entre ellos, son inestables fotoquímicamente y el incremento de su masa molecular es directamente proporcional a su naturaleza lipofílica.

Experimentos en animales muestran que la toxicidad aguda de muchos PAHs siempre se muestra bajo y los valores de la dosis letal para el 50% de la población (LD₅₀), comúnmente supera los 50 mg/kg de peso del animal en experimentación. Esta es la razón por la que resultan menos peligrosos que los insecticidas, acaricidas o rodenticidas comerciales. Sin embargo, la preocupación surge por los efectos que algunos PAHs producen a mediano y largo plazo; por lo que existe preocupación por parte del público, en general, y la comunidad científica, en particular.

Del centenar de compuestos PAHs existentes, en una muestra de 20, se demostró actividad carcinogénica, mutagénica o inmunosupresora; dependiendo, en gran medida de su estructura, la genotoxicidad. La molécula que proviene del antraceno y no considerada como carcinogénica, está catalogada como peligrosa (tabla 3.5). Si la estructura básica del antraceno contiene algún anillo bencénico o grupos metilo adicionales, entre

ellos el benzo(a)pireno y el dibenzo(a,h)antraceno, el potencial carcinógeno de estos compuestos se incrementa, debido a que en su estructura aparece la región “bahía”, la que eleva sus propiedades electrofílicas y les permite interaccionar con enlaces covalentes (tabla 3.6). Se ilustra con la figura 3.4.

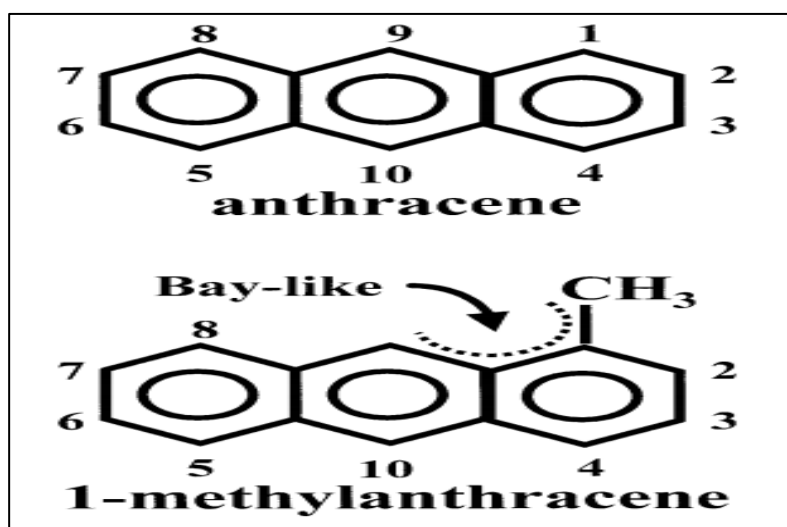


Fig. 3.4 La estructura básica del Antraceno y como la sustitución de un hidrógeno por un grupo metilo origina la región bahía (bay) y lo hace potencialmente carcinogénica.⁷

Fuente: Rummel y col. (1999)

Tabla 3.5 Potencial carcinógeno relativo al benzo(a)pireno ³

PAH	Potencial carcinógeno
benzo[a]pireno	1,000
benzo[a]antraceno	0,145
benzo[b]fluoranteno	0,167
benzo[k]fluoranteno	0,020
criseno	0,0044
dibenzo[a,h]antraceno	1,11

Fuente: Maza (2013)

Tabla 3.6 Factor de toxicidad equivalente relativo al Benzo(a)pireno.³

PAH	Factor de toxicidad equivalente
acenafteno	0,001
acenaftileno	0,001
antraceno	0,010
benzo[a]antraceno	0,100
benzo[a]pireno	1,000
benzo[b]fluoranteno	0,100
benzo[k]fluoranteno	0,100
benzo[g,h,i]perileno	0,010
criseno	0,010
dibenzo[a,h]antraceno	5,000
fluoranteno	0,001
fluoreno	0,001
indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,100
fenantreno	0,001
pireno	0,001

Fuente: Maza (2013)

En las últimas décadas se han producido progresos en el conocimiento, tanto de la acción biológica como en la identificación del lugar donde se establecen los PAHs en el organismo. Los del reino animal, en particular aquellos que poseen organismos superiores, muestran alta capacidad para metabolizarlos. La exposición de los seres humanos a estos compuestos, se da mediante la inhalación, la ingesta, pudiendo también ocurrir por vía cutánea. Luego de la absorción es distribuido a órganos y tejidos, particularmente a las zonas ricas en lípidos. Una vez incorporados al organismo, experimentan una oxidación enzimática que es realizada por el sistema de oxidasas de función mixta (MFO) y que tiene como ubicación principal el hígado. Éste los convierte en epóxidos y dihidrodioles, que se tornan como elementos químicos de forma genotóxica activa de los PAHs, formando enlaces covalentes con proteínas y ácidos nucleicos celulares (figura 3.5 y tabla 3.7).

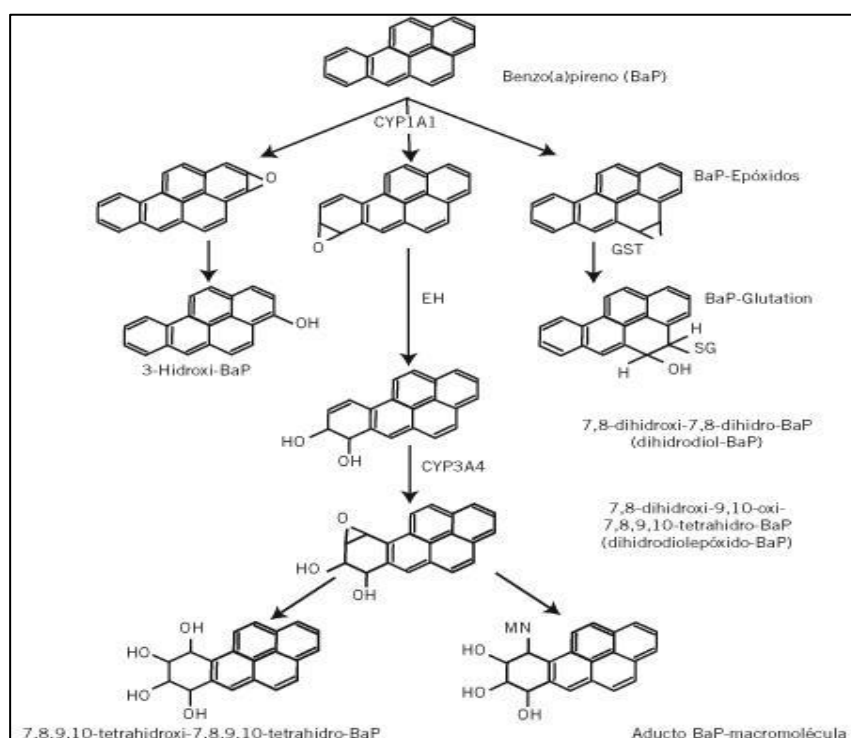


Fig. 3.5 Representación esquemática del metabolismo del Benzo(a) pireno en humanos. EH: Epóxido hidrolasa. GST: Glutation-S-Transferasa.⁶

Fuente: Mastandrea y col. (2005)

Tabla 3.7 Datos relativos a los efectos carcinógenos, genotóxicos y mutagénicos de algunos PAHs.⁶

PAHs	Carcinogenicidad	Genotoxicidad	Mutagenicidad
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Pireno	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	?
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Benzo [e]pireno	I	L	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Dibenz[a]antraceno	S	S	+
Benzo[ghi]perileno	I	I	+
Dibenzopirenos	S	I	+
2-Nitronaftaleno	N	L	-
1-Nitropireno	I	S	+

(S= suficiente; I= insuficiente; N= no carcinogénico; L= limitados.)
 Mutagenicidad (Test de Ames): + (positivo); - (negativo); ? (inconcluso).

Fuente: Mastandrea y col. (2005)

Estos aductos pueden originar mutación genética, trayendo consecuencias tumorígenas malignas a quien esté expuesto; inclusive riesgos de malformaciones en embriones y fetos. Consecuentemente, los PAHs son promutágenos que requieren activación metabólica ejerciendo acciones sobre el material genético.

La literatura reporta que, ciertos individuos que han estado expuestos a mezclas PAHs y otros compuestos químicos han desarrollado cáncer por muchos años; entre ellos cáncer al pulmón, en animales de laboratorio que han sido expuestos a aire contaminado con estos compuestos, desarrollaron cáncer al estómago cuando ingirieron alimentos con PAHs o cáncer a la piel cuando se les aplicó vía cutánea.

Por otro lado, existen exámenes especiales capaces de detectar PAHs unidos al ADN en tejidos corporales o en la sangre, los que no permiten conocer las concentraciones a las que ha sido expuesta la persona, establecer si sufrirá efectos nocivos o identificar la fuente de exposición.^{1,6}

3.6 LEGISLACIÓN¹

Para el control de los PAHs totales se toma como referencia al benzo(a)pireno, entre los diversos PAHs que tienen propiedades genotóxicas y debido a los procesos que generan estos productos. Este compuesto suele representar entre 1 y 15% de la concentración total; razón por la que, a nivel mundial, diversos países han establecido Límites Permisibles para estos compuestos.¹

En lo que respecta a la legislación peruana, el Ministerio del Ambiente (Estándar de Calidad Ambiental –ECA) ha establecido límites máximos permisibles para estos compuestos basándose en el artículo 2 de la constitución política del Perú, donde se establece que: “Toda persona tiene derecho a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado al desarrollo de su vida”.

Los límites máximos permisibles establecidos por el MINAM establecidos para los cuerpos de agua fueron los siguientes (tabla 3.8):⁸

Tabla 3.8 Límites Máximos Permisibles de los PAHs en matrices acuosas (MINAM)

Categoría 1: Poblacional y Recreacional (ECA).

Subcategoría A: Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.

Parámetros	Unidad de medida	A1	A2	A3
		Agua que pueden ser potabilizadas con desinfección	Agua que pueden ser potabilizadas con tratamiento convecional.	Agua que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado.
Hidrocarburos Aromaticos				
Benzo(a)pireno	mg/L	0.0007	0.0007	**
Pentaclorofenol (PCP)	mg/L	0.009	0.009	**

Categoría 4: Conservación del medio acuático (ECA).

Parámetros	Unidad de medida	E1: Lagunas y lagos	E2: Rios		E3: Ecosistema costeros y marinos	
			Costa y sierra	Selva	Estuarios	Marinos
Hidrocarburos Aromaticos						
Benzo(a)pireno	mg/L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Antraceno	mg/L	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
Fluranteno	mg/L	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

Fuente: Estándar de Calidad Ambiental de Aguas -MINAM (2015)

3.6.1. Definición de matrices acuosas y analitos a ser acreditadas, Norma Técnica Peruana (NTP 214.042)⁹

La definición de matrices a acreditar se refiere a aquellas que están regidas por la legislación actual, la que los clasifica en cinco grandes grupos:

- Aguas Naturales, incluye a: Agua Subterránea, Agua Superficial, Agua de manantial, Agua de Río, Agua de Laguna/Lago, Agua de Deposición Atmosférica.
- Aguas Residuales, entre ellas se cuentan a: Agua Residual Doméstica, Agua Residual Industrial, Agua Residual Municipal.
- Agua para Uso y Consumo Humano, se tiene a: Agua de Bebida, Agua de Piscina, Agua de Laguna Artificial.
- Aguas Salinas, entre ellas se tiene a: Agua de Mar, Aguas Salobres, Salmuera, Agua de Inyección y Reinyección.
- Aguas de Proceso, incluye a: Agua de Circulación o Enfriamiento, Agua de Alimentación para Calderas, Agua de Calderas, Agua de Lixiviación, Agua Purificada, Agua de Inyección y Reinyección.

En nuestro caso, la metodología de análisis será implementada para las Aguas de Uso y Consumo Humano, Aguas Naturales y Aguas Residuales.

3.7 Protección del consumidor y del medio ambiente¹

Hace más de 200 años que fue puesto de manifiesto el grado de peligrosidad de los PAHs, compuestos químicos muy difundidos en el ecosistema, que requieren más estudios para clarificar aspectos poco conocidos y que son necesarios establecer; sobre todo acerca de las condiciones que favorecen su aparición. La mayor concientización social por el medioambiente y las acciones del hombre, han permitido que últimamente las emisiones de PAHs hayan disminuido; pero no es suficiente, falta mucho para lograr una situación ecotóxica ideal. Por otro lado, todo trabajo de investigación que se realice, tiene que tener como metas la mejora del medio ambiente.

IV. SELECCIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

En este apartado se incluye los métodos de análisis para la determinación de los PAHs, Criterios para la aplicación de la metodología, las interferencias y específicamente todo lo referido al Método EPA 8270 D.

4.1 Métodos de análisis aplicados para la determinación de los PAHs.

Los métodos empleados para la determinación de los PAHs, en matrices de agua, se muestran a continuación (tabla 4.1).

Tabla 4.1 Métodos EPA para la determinación de los PAHs¹⁰

Parámetro	Descripción de la Técnica	Interferencias	Método de Referencia
PAHs	Cromatografía de Gases con Detector FID	Compuestos Polares	EPA 8100
PAHs	Cromatografía Líquida con Detector UV/ Fluorescencia	Compuestos Polares	EPA 8310
PAHs	Cromatografía de Gases con Detector de Masas	Compuestos Polares	EPA 8270D

Fuente: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2014)

4.2 Criterios considerados para la aplicación de la metodología^{10,11}

Entre los atributos que se consideran para establecer la calidad de un método se refieren a aquellas descritas como básicas: precisión, veracidad, rango de trabajo del método, límites de detección y cuantificación (detectabilidad); además de estimar la incertidumbre, que se asocia a la evaluación del método. Así mismo, debe considerarse que la metodología debe ser trabajada por personal calificado y con experiencia, el cual será demostrado mediante la evaluación de su competencia técnica.

Los métodos de análisis publicados por la EPA cumplen con cada uno de los criterios, indicados en la parte anterior, razón por la que son seleccionados por los laboratorios del mundo entero, en concordancia con los rangos requeridos y los parámetros de calidad solicitados, para ser verificados en los laboratorios donde sean aplicados.

Entre los requisitos necesarios para seleccionar un método analítico se consideran los siguientes:

- a) Se privilegian a métodos cuya calidad y confianza han sido establecidos mediante estudios colaborativos entre varios laboratorios (ISO/REMCO, 1993).
- b) Se da prioridad a métodos documentados o adoptados por organizaciones internacionales acreditadas.
- c) Se prefieren métodos de análisis que se aplican de manera uniforme a varios tipos de matrices, en relación a aquellos que se aplican sólo a matrices específicas.

De los métodos indicados para la determinación de **PAHs en matrices de agua**, el método seleccionado por el laboratorio, es el método EPA 8270D que usa la cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS). Fueron omitidos el método 8100, debido a que no alcanza los niveles de detección que solicita la legislación peruana y, el método EPA 8310 requiere de dos detectores que son costosos y de un cromatógrafo de fase líquida, que sólo sería útil para dicho parámetro. Al contar el laboratorio con varios de los requerimientos, entre ellos una librería NIST, y alcanzar los niveles de detección exigidos por la legislación, el método considerado como el más adecuado es el tandem GC-MS, la que a pesar de ser una técnica costosa se le considera como idónea para el rango de trabajo que el laboratorio considera aplicable.

4.3 Interferencias consideradas en la aplicación del método^{12,13}

Entre las interferencias del método, presentes en la muestra, se encuentran los compuestos de naturaleza polar; hidrocarburos polares, ácidos grasos, etc y principalmente la coloración que presentan las aguas residuales interfieren con la detección del compuesto en el sistema cromatográfico; es decir picos que eluyen simultáneamente con el analito de interés. En menor medida son causa de error el material de vidrio usado. Este debe ser separado previamente entre los que serán usados en aguas residuales respecto de aquellos usados para aguas naturales y de consumo; ya que algunos contaminantes presentes en los reactivos utilizados reciben tratamiento adicional, como en el caso del agua utilizada que debe ser ultrapura y a la cual se le hará todos los controles de calidad correspondientes.

Para eliminar las interferencias se realiza la limpieza del extracto obtenido mediante el uso de la metodología EPA 3630C y para ello se utiliza una columna empacada con silicagel, activada a 130°C por 16 horas, a la que se le empaca en la parte superior con sulfato de sodio anhidro, enjuagado con diclorometano y colocado en estufa. Luego se eluye con pentano/ diclorometano y se limpia el extracto, intercambiando con ciclohexano; a partir del cual se recoge el extracto limpio en un vial y se vuelve a concentrar antes de llevar a lectura en el sistema GC-MS.

Otra de las fuentes de contaminación y que causan señales de falsos positivos lo constituyen las impurezas del gas de arrastre. Esto se reduce comprando gases de grado UHP 5.0, además de limpiar la línea del gas y los controles que se hacen al equipo: El autotune y prueba de aire - agua.

4.4 Descripción del método EPA 8270 D¹³

Para la determinación de la concentración de compuestos orgánicos semivolátiles, el método usa la técnica GC-MS; en forma de extractos preparados a partir de matrices de agua, aire, suelo y residuos sólidos. La clasificación de los compuestos orgánicos según EPA es mostrada a continuación (tabla 4.2):

Tabla 4.2 Clasificación de los Compuestos Orgánicos¹⁴

Descripción	Abreviatura	Rango de Punto de Ebullición	Compuestos
Compuestos Orgánicos (Gaseosos) Muy Volátiles	VVOCs	Desde <0 hasta 50-100 °C	Propano, Butano, Diclorometano, etc.
Compuestos Orgánicos Volátiles	VOCs	Desde 50-100°C hasta 240-260 °C	Formaldehído, D-Limoneno, Tolueno, Etanol, etc
Compuestos Orgánicos Semivolátiles	SVOCs	Desde 240-260°C hasta 380-400°C	Pesticidas (DDT, Clordano) Plastificantes (Ésteres), Retardantes del fuego (PCBs), PAHs, etc.

Fuente: Lucattini y col. (2018)

El método cubre, aproximadamente, alrededor de 100 compuestos; entre los cuales se encuentran los 16 PAHs que deseamos analizar, en el presente trabajo. Los PAHs seleccionados para la aplicación de la metodología de análisis son los siguientes: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno,

Fenantreno, Antraceno, Pireno, Benzo (a) antraceno, Criseno, Fluoranteno, Benzo (b) fluoranteno, Benzo (k) fluoranteno, Benzo (a) pireno, Indeno (1,2,3-cd) pireno, Dibenzo (a,h) antraceno y Benzo (g,h,i) perileno.

Entre las condiciones que los analitos deben cumplir son: Tener un rango de masas entre 35 y 500 uma, utilizar 70 eV en modo de impacto electrónico, además, para su detección por el espectrómetro de masas, no deben requerir derivatización. Así mismo, para la extracción de las muestras durante la aplicación de esta metodología, se disponen de varios métodos; entre ellos el método EPA 3510, que usa la extracción discontinua como método de apoyo antes de realizar el análisis. Para eliminar las interferencias, es necesario limpiar el extracto antes que ingrese la muestra al sistema GC-MS y en el presente trabajo se usará el método EPA 3630C.

Luego de la limpieza del extracto, se le hace ingresar al sistema GC-MS y para la separación de compuestos se debe emplear un programa de temperatura; después del cual se hace la detección mediante la espectrometría de masas. Todo ello se registra en el cromatograma y la identificación de los compuestos se hace mediante una librería. Para la cuantificación del compuesto se usa la técnica del estándar interno.

Para detectar masas entre 35-500 uma, el espectrómetro de masas debe producir un espectro de masa para el DFTPP (Decafluorotriphenilfosfina), el cual debe cumplir con los siguientes criterios (tabla 4.3):^{12,13}

Tabla 4.3 Criterios de abundancia para los iones de las masas que conforman el DFTPP¹³

Mass	Ion Abundance Criteria
51	10-80% of Base Peak
68	< 2% of mass 69
70	< 2% of mass 69
127	10-80% of Base Peak
197	< 2% of mass 198
198	Base peak, or > 50% of Mass 442
199	5-9% of mass 198
275	10-60% of Base Peak
365	> 1% of mass 198
441	present but < 24% of mass 442
442	Base Peak, or > 50% of mass 198
443	15-24% of mass 442

Fuente: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2007)

De esta manera el DFTPP verifica que el espectrómetro de masas efectúe una sintonización óptima de las masas de los iones (el cual sustrae los ruidos de fondo del instrumento, el sangrado de la columna, pero no se sustrae la masa del pico de este compuesto). La solución patrón que permite realizar la prueba del DFTPP debe incluir a los siguientes compuestos: Pentaclorofenol, Bencidina y el 4,4' DDT. La degradación del 4,4' DDT a DDD y DDE, no debe exceder del 20%; pero si excede se debe limpiar el puerto de inyección y el factor de cola de la Bencidina y el Pentaclorofenol no debe superar el valor de 2. Esto nos permitirá verificar el desempeño de la columna cromatográfica ca. Se calcula de la siguiente manera (figura 4.1):

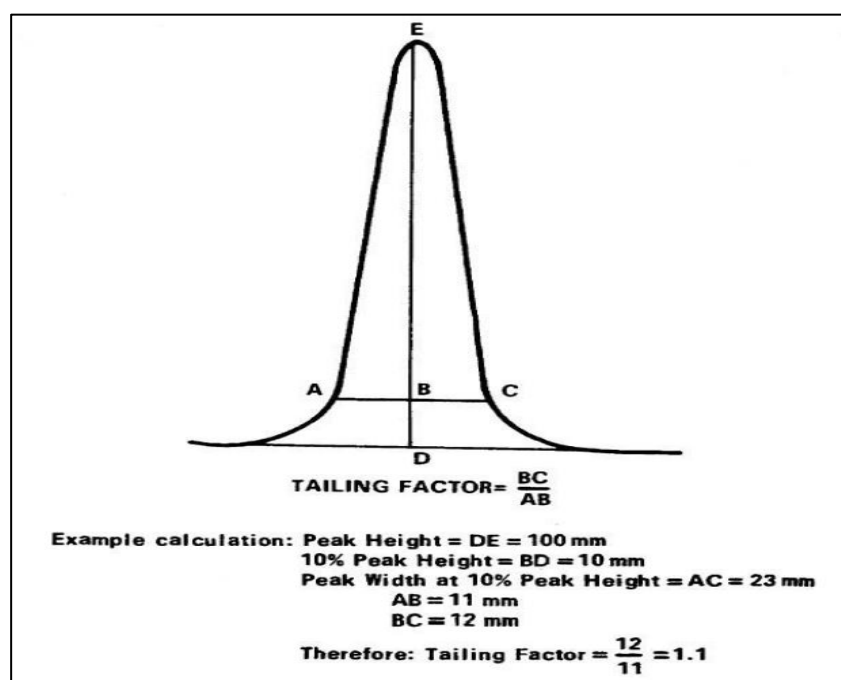


Fig. 4.1 Cálculo del factor Cola (Tailing) de un pico cromatográfico.¹³

Fuente: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2007)

Asimismo, la curva de calibración debe tener como mínimo 5 puntos con un valor aceptado de 0.99 para R^2 . El tiempo de retención de los estándares internos puede variar entre 0.80 y 1.20, con respecto a los compuestos de interés y los surrogados, deben monitorear los procesos de extracción, limpieza y concentración de la muestra; debiéndose evaluar la recuperación del surrogado luego de las corridas cromatográficas. Los analitos deben tener un tiempo de retención de +/- 0.06 RT con respecto a los patrones. De acuerdo a la **EPA National Functional Guidelines** será considerado como **aceptación del Punto de inicio el rango de 0-30%** o el de **70-130%**.^{12,13}

Lo plasmado en el presente trabajo, es un resumen de los métodos EPA 3630 y 8270, así como otros a los que haremos referencia. Si bien no se puede colocar todo lo enunciado por las mencionadas metodologías, se han seguido los lineamientos de las mismas.

4.5 Control de Calidad asociado al método^{13,15,16,17,18,}

a) Verificación de la Calibración

La verificación de la calibración del GC/MS consiste en 3 pasos, los cuales son los siguientes:

- i) Antes del análisis de las muestras o de la curva de calibración, se debe correr el estándar de DFTPP (que contiene además de este compuesto el pentaclorobifenilo, el 4,4'-DDT y la Bencidina), el cual debe cumplir con los límites establecidos por el método. Se agrega 50 ng.
- ii) Luego debe correrse la verificación continua de la curva calibración, preferiblemente en el punto medio de la curva o en un rango acorde a la concentración que se espera encontrar en las muestras a ser analizadas. El criterio de aceptación será de 80-120% (CCV). Se corre cada 12 horas, o se corre al inicio y final si la secuencia analítica es menor o igual a 20 muestras. Es del mismo lote utilizado para hacer la curva de calibración.

Verificación Inicial de la Calibración (ICV): Se corre inmediatamente después de haber corrido la curva de calibración en el punto medio. Se prepara de un lote diferente al utilizado en la curva de calibración. El rango de aceptación varía entre 70-130%.

- iii) Un blanco de método debe ser analizado garantizando así que el sistema no tenga contaminantes, caso contrario, se debe asegurar que no afecten a las muestras a ser analizadas, es decir se deben encontrar en concentraciones menores al límite de cuantificación.

- b) Secuencia Analítica:** Viene a ser el grupo de muestras que presentan comportamiento similar con respecto al muestreo o procedimientos de prueba del laboratorio, el cual se procesa como una unidad de muestras. Para el propósito de control de calidad se acepta como máximo 20 muestras. Para el método 8270D los controles que se asocian a la secuencia analítica son los siguientes:

b.1) Blanco de Método

Este control de calidad es corrido en el laboratorio en cada secuencia analítica de muestras para asegurar los bajos niveles de contaminación en el laboratorio, ya sea por los reactivos o solventes utilizados o por los materiales utilizados para el análisis de las muestras.

b.2) Muestra Control

Consiste en una muestra blanca fortificada con un estándar representativo del material a analizar o con material de referencia certificado. Se utiliza para verificar si los resultados cumplen con los rangos establecidos por el laboratorio (sesgo).

Tanto el blanco de método como el estándar de control se preparan con el agua libre de orgánicos que viene a ser aquella en donde un interferente no es observado. Se genera al pasar el agua a través un filtro de carbón activado (1 libra), un sistema de purificador de agua puede ser usado para generar este tipo de agua. (El agua tipo I ASTM, conocida como agua ultrapura se utiliza para la preparación de estos controles).

b.3) Muestra Fortificada

Consiste en aquella muestra que proviene de la matriz que va a ser evaluada. Su utilización tiene como fin evaluar el efecto de la matriz en el desarrollo del método. A menudo se evalúa también el duplicado de la muestra fortificada, esto nos permite evaluar tanto la precisión como el sesgo. El duplicado se analizará cuando en el grupo de muestras a ser analizadas no se espera encontrar el analito de interés.

b.4) Duplicado de muestra

Viene a ser una réplica de una muestra que forma parte de la secuencia analítica. El objetivo de su análisis evaluar la precisión del método. Se

analiza cuando se espera que las muestras a analizar contengan al analito de interés.

b.5) Surrogado

Se denomina así a un compuesto orgánico que tiene un comportamiento similar al analito de interés al ser analizado bajo un método de ensayo definido. Este compuesto no se espera encontrar en las matrices a ser analizadas. Su finalidad es indicarnos si el método de extracción utilizado por el laboratorio es el idóneo para determinar el analito de interés, además de que nos permite conocer si la matriz a ser analizada ejercer algún efecto en el proceso de análisis de las muestras.

Los compuestos recomendados como surrogados son los siguientes: Fenol d6, 2-fluorofenol, 2,4,6-Tribromofenol, Nitrobenceno d5, 2-Fluorobifenilo y p-Terfenilo d14.

b.6) Estándar Interno

Su finalidad es la obtención de una concentración de referencia, para de esta manera poder compensar por relatividad las fluctuaciones existentes en la sensibilidad de un instrumento de medición y obtener mayor exactitud al cuantificar el analito de interés.

Los compuestos recomendados como estándar interno son los siguientes: 1,4-Diclorobenceno d4, Naftaleno d8, Acenafteno d10, Fenantreno d10, Criseno d12 y Perileno d12.

c) Construcción de una Secuencia Analítica

Considerando como máximo 20 muestras, el control de calidad de una secuencia analítica de muestras es el siguiente: DFTPP, CCV, Blanco de Laboratorio, Muestra control, Muestra fortificada.

Luego de ello se corren las muestras que se desean analizar y si las muestras tienen altas concentraciones de analito, se debe correr un duplicado de muestra y; en caso que las muestras no contengan el analito de interés; para evaluar la precisión en el control de calidad, se

correrá el duplicado de la muestra fortificada, y se finaliza con CCV. (EPA 540)

4.6 Instrumentación del método seleccionado: Cromatografía de Gases ¹⁹.

La cromatografía de gases, es una técnica de separación en la que la muestra inyectada en un puerto de inyección es volatilizada y en fase gaseosa, mediante un proceso de elución, es transportada por un gas inerte (He , H_2 o N_2) que hace de fase móvil. Ayudados por el gas de arrastre, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada a una columna cromatográfica. La fase móvil es un tipo de cromografía que no interacciona con las moléculas del analito y solo las transporta a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: Gas sólido (GSC) y Gas líquido, la que nosotros utilizaremos es la Gas líquido que tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia (se abrevia como GC), la cual se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte.

Los componentes de un cromatógrafo de gases se muestran en la figura 4.2. e incluye al sistema de inyección de muestra, a la columna, generalmente dentro de un horno y al detector.

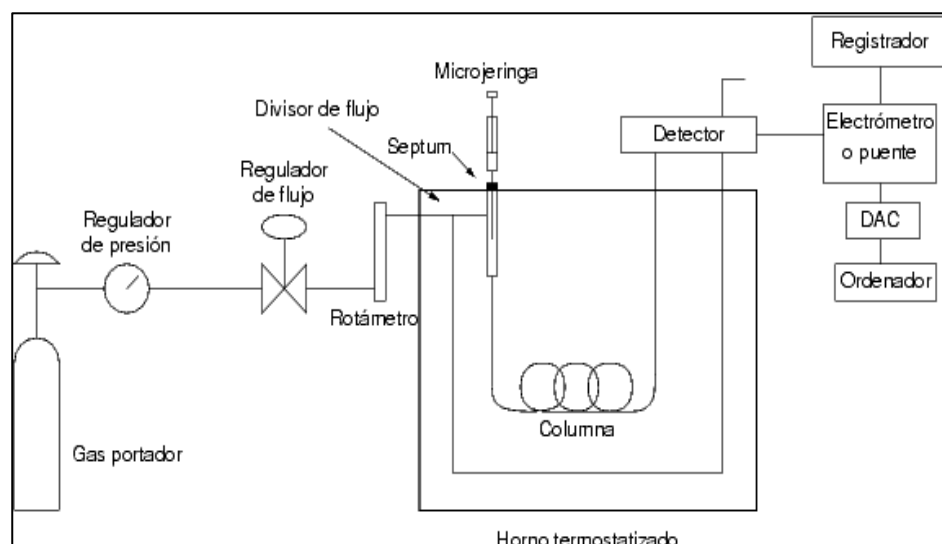


Fig. 4.2 Diagrama de un cromatógrafo de gases

Fuente: Skoog (2001).

4.6.1. Gas Portador ^{19,20}

El gas portador transporta los componentes de la muestra y genera una matriz adecuada para el detector. Para evitar acciones recíprocas entre la muestra y la fase estacionaria, debe ser inerte, menguando la difusión gaseosa, ser adecuado al detector que se usa, ser de fácil acceso y estar puro.

La regulación de la presión se realiza a la salida del balón, o generador del gas, y al ingreso al cromatógrafo. Para monitorear el caudal se puede utilizar un rotámetro o un medidor de bombas de jabón.

La pureza de los gases usados es relevante, para lo cual se necesitan 4.5 o un promedio mayor, es decir 99.9995 % de pureza (UHP 5.0). Con el cuidado a tener en cuenta en la fase activa de la columna, es necesario se instalen trampas en la entrada del gas portador. Las trampas tienen capacidad restringida, pero es importante cuando se use el cromatógrafo debido a que impiden el ingreso de hidrocarburos, agua, oxígeno, CO; entre otros.

De acuerdo a lo representado en la figura 4.3, HEPT versus velocidad lineal (curvas de Van Deemter), el gas más adecuado para el uso como portador de los analitos, en una columna cromatográfica, es el hidrógeno seguido por el helio y el nitrógeno y considerando que los flujos que manejan los cromatógrafos no son peligrosos; cuando éstos salen, hay dispositivos de fuego que evitan un incendio. El gas hidrógeno es considerado como el mejor gas portador; de ahí que por la resolución de los picos que se muestran en los cromatogramas, generalmente, se recomienda el uso de hidrógeno. Conociendo que la relación, para la ignición, entre hidrógeno y aire es de uno a diez (1 mL de H₂ por 10 mL de aire) y aun cuando se conoce su peligrosidad, es frecuentemente usado, en el detector FID, junto con el aire, como gas de encendido.

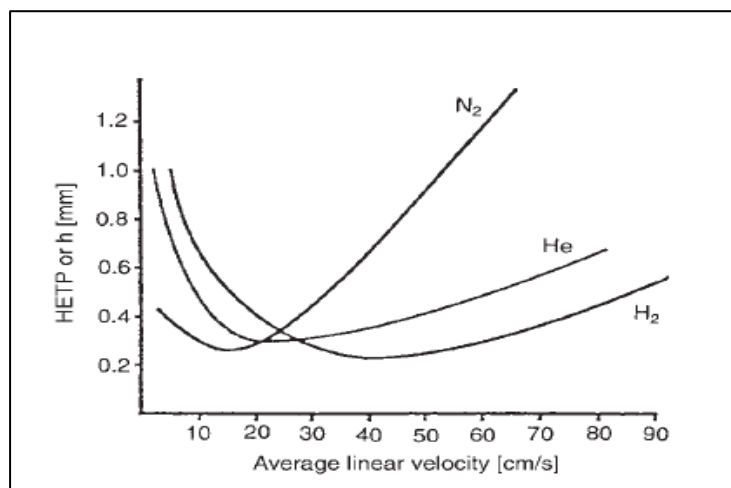


Fig. 4.3 Velocidades de Flujo para en nitrógeno, helio e hidrógeno (Curvas de Van Deemter)²⁰

Fuente: Joachim (2009)

4.6.2. Sistema de inyección de muestra^{19,20,21}

Para la inyección de muestras líquidas o gaseosas, en columnas capilares, existen tres técnicas básicas: split, split-less y on column. Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización. El sistema split desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna. El método split-less dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles. La inyección on column se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles (ver figura 4.4).

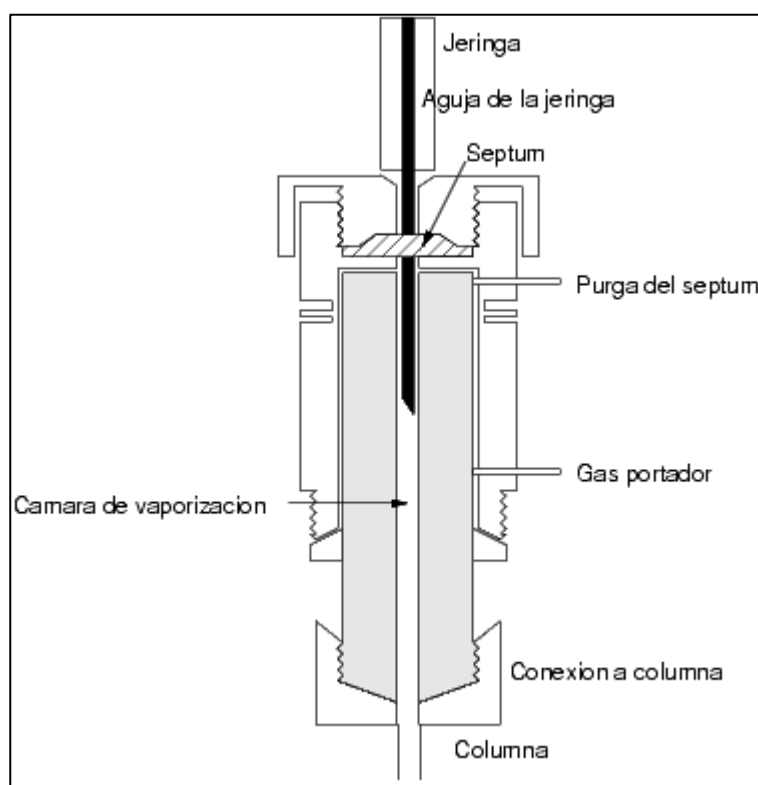


Fig. 4.4 Sistema de inyección de muestra para un cromatógrafo de gases¹⁹

Fuente: Skoog (2001)

La inyección de la muestra se realiza con la ayuda de una jeringa. En el caso de las columnas capilares dicha cantidad será de al menos 1 μL y dependiendo del tipo de columna capilar se utiliza todo el volumen de muestra inyectado. En el modo "Split" y para tener menor volumen, se utiliza un divisor de flujo a la entrada de la columna descartando parte del analito introducido. Al utilizar todo el volumen de muestra la inyección es de tipo "Splitless", utilizado para establecer cantidades chicas como las determinaciones ambientales.

Actualmente se viene utilizando un modo especial de inyección, splitless pulseado, el cual se caracteriza porque al momento de la transferencia de la muestra y a su paso por el liner (inserto), en forma de pulso, se produce un pequeño aumento de la presión lo cual permite empujar a los analitos hacia la columna y disminuir su presencia en el liner. La ventaja que ofrece este tipo de inyección es que nos permite alcanzar mayor sensibilidad y disminuye la posibilidad de descomposición térmica o isomerización del analito de interés.

Si se inyecta 1 microlitro de agua como solvente, cuando pasa a la fase vapor, la capacidad va a reproducirse por mil, lo que equivale a que un microlitro de agua pasaría a ser 1 mL de agua en forma de vapor y, como el volumen del puerto de inyección es limitado, conviene utilizar splitless pulsado u otras configuraciones que garanticen que las muestras entren adecuadamente.

4.6.3. Las Columnas Cromatográficas^{19,20}

Constituyen el corazón de la Cromatografía de Gases, porque es el auténtico elemento de separación de los componentes de la muestra. Quiere decir que, si la elección es deficiente, se utiliza una columna deteriorada, o las condiciones de trabajo son inadecuadas, no podremos esperar buenos resultados aún se trate del mejor equipo.

En cromatografía de gases, dos son los tipos de columnas que se emplean: las *empaquetadas o de relleno* y las *tubulares abiertas o capilares*. Debido a su mayor rapidez y eficiencia, actualmente, estas últimas son las más comunes. Su longitud varía de 10 a 100 metros y están construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y por la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas son enrolladas en forma helicoidal, con diámetros supeditados al tamaño del horno y que, generalmente, oscilan entre 10 a 30 cm.

- **Columnas capilares**

Entre este tipo de columnas, las más usadas son las de pared recubierta (WCOT) y las de soporte recubierto (SCOT). Las WCOT son tubos capilares simples, la pared interna está forrada con una capa de fase estacionaria muy fina, mientras que las columnas SCOT tienen en su parte interna una fina capa de tierra de diatomeas usada como material adsorbente, al que se adhiere la fase estacionaria. Respecto de la SCOT, la WCOT tiene ventajas porque en su fabricación se utilizan grandes proporciones de fase estacionaria; lo que le confiere mayor capacidad de carga y una superficie de intercambio mayor. Para una mayor eficiencia, primero están las WCOT, seguido están las SCOT y en tercer lugar las columnas de relleno.

Las columnas WCOT, conocidas como *columnas tubulares abiertas de sílice fundida* (FSOT) son fabricadas en base a una sílice fundida que tienen pequeñas trazas de óxidos metálicos. Debido a su fragilidad inherente, durante su obtención se recubre el tubo con una capa de poliimida, lo cual permite enrollarla en un diámetro de pocos centímetros. Estas columnas han sustituido a las WCOT clásicas y presentan baja reactividad, resistencia física y flexibilidad.

4.6.4. La fase estacionaria^{19,20}

Las principales propiedades que se toman en cuenta para la fase estacionaria líquida son las siguientes:

- Baja Volatilidad (el punto de ebullición del líquido debe ser 100°C mayor que la temperatura máxima de la columna).
- Estabilidad Térmica (evitar su descomposición durante la elución).
- Químicamente inerte.
- Características del disolvente, tales que los valores factor de capacidad k' y factor de selectividad α ; de los solutos a resolver estén dentro de un intervalo conveniente. La fase estacionaria utilizada es la siguiente:

Para nuestro caso utilizaremos la columna SLB-5 MS, la cual está constituida por fenilo al 5% y polidimetilsiloxano al 95% adecuado para separar compuestos orgánicos semivolátiles (de los cuales los PAHs forman parte) cuya temperatura máxima de operatividad es de 350°C (figura 4.5).

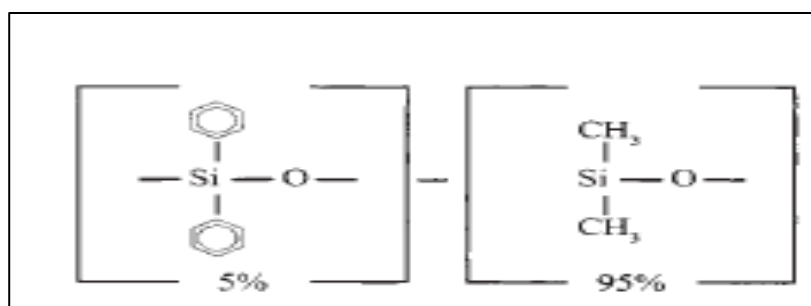


Fig. 4.5 Estructura Química de la fase estacionaria de la columna SLB-5 Columna Capilar usada en Cromatografía de Gases.²⁰

Fuente: Joachim (2009)

Asimismo, con el fin de impedir pérdidas durante las operaciones de elución o lavado, la fase estacionaria de las columnas comerciales, generalmente, está enlazada y entrecruzada, permitiendo obtener una sola

capa pegada químicamente a la superficie de la columna. Una de las formas de fijarlo al líquido suele ser la reacción de adición de un peróxido, al iniciar una reacción por radicales libres formando un enlace carbono-carbono, incrementando su estabilidad térmica. Otra forma es la irradiación con rayos gamma.

El grosor de la película tiene directa relación con la volatilidad del analito y oscila entre 0,1 y 5 μm . En el aumento del período de interacción y separación efectiva de los componentes de la mezcla, un analito muy volátil requerirá una capa gruesa. En columnas típicas se emplean grosores de 0,25 μm , donde los diámetros internos varían de 0,25 o 0,32 mm, siendo el grosor hasta 1 μm en las columnas macrocapilares; siendo el grosor máximo de 8 μm .

La velocidad de migración de cada componente es función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria; cada soluto, presente en la muestra, tiene diferente afinidad hacia la fase estacionaria, donde los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil y los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Luego, para evaluar el tiempo de retención, se coloca a la columna dentro de un horno con programación de temperatura.

4.6.5. *Sistemas de Control de Temperatura*¹⁹

El grado que separa a los analitos depende de la temperatura, la misma que debe ajustarse con precisión gradual. Esta variable depende del punto de ebullición del analito o analitos, y la temperatura máxima de funcionamiento de la columna, que siempre se ajusta a un valor igual o algo mayor. Para estos valores, el tiempo de elución variará entre 2 y de 30 a 40 minutos. Si hay variación de componentes con diferentes puntos de ebullición, se ajustará la rampa de temperatura, la misma que aumentará continuamente o por etapas. El ajuste correcto de la rampa, representa la separación de los analitos; a mayor temperatura hay peligro de que el analito se descomponga. Aun si la elución es más rápida, se debe usar temperaturas bajas.

4.7 El Análisis Cuantitativo¹⁹

Las aplicaciones cuantitativas de la cromatografía tienen su base en la comparación del área, la altura del pico del analito, de uno o más patrones. Si estos parámetros son adecuadamente controlados su variación será lineal respecto de la concentración de los estándares utilizados en el proceso (este proceso se denomina calibración). Para ello debemos utilizar estándares trazables a un sistema de medida confiable (NIST, SI, etc.).

Los métodos de calibración son dos, aquellos que usan estándares externos y los de estándares añadidos a la muestra (estándar interno).

4.7.1. El Método del estándar interno.

Este método se utiliza, debido a que compensa los errores aleatorios y sistemáticos como interferencias no espectrales de los componentes de la matriz, fluctuaciones debidas al método, así como los errores instrumentales. Entre las que se encuentran las incertidumbres que se asocian a la inyección de la muestra.

En cada control, blancos, estándares de calibración y en las muestras, se introduce una concentración conocida de estándar interno (el cual debe ser una sustancia diferente al analito con similares propiedades, lo cual hace que tenga un comportamiento similar al mismo, razón por lo cual serán afectados de manera similar al momento de realizar el análisis, el cual puede resultar un componente mayoritario de las muestras que se encuentra en una concentración muy elevada que se pueda considerar constante) y la relación de áreas o alturas sirve como parámetro analítico. La concentración del estándar interno al ser conocida, nos permitirá encontrar la concentración del analito de interés. Es por ello necesario que el pico del estándar interno esté separado de los demás componentes de la muestra y cerca del pico del analito de interés. Por las razones antes mencionadas, la elección de los compuestos que ejercen la función de estándar es el paso más importante y dificultoso en este método.

La curva producto de este tipo de calibración se muestra en la figura 4.6.

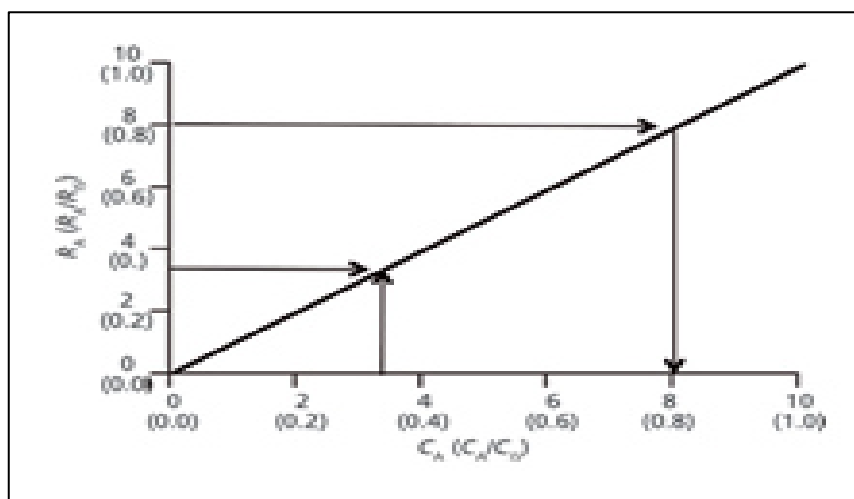


Fig. 4.6 Curva de Calibración por estándar Interno²²

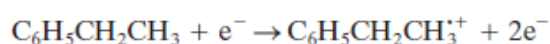
Fuente: Dolan (s/f)

4.8 El Detector de Masas¹⁹

La espectrometría de masas es una de las técnicas analíticas de mayor aplicación por parte de los científicos, muy útil en proporcionar información en: a) La composición elemental de las muestras, b) Las estructuras de las moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas, c) La composición cualitativa y cuantitativa de las mezclas complejas, d) La estructura y composición de las superficies sólidas y e) Las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras. Para propósitos del trabajo fue usado el detector de masas simple cuadrupolo, con ionización impacto electrónico utilizando una bomba difusora.

4.8.1. Fundamentos de la espectrometría de masas

Aquí se forman iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa que se desplazan de manera rápida de acuerdo a la conexión existente entre masa y carga m/z . Para ello se debe bombardear con un haz de electrones para dar lugar a la pérdida de un electrón del analito y formar un ión molecular M^+ , tal como se muestra en el siguiente ejemplo:



El ion resultante del etilbenceno es radical y tiene el mismo peso molecular que la molécula en estado basal. El intercambio entre los electrones energéticos y las moléculas del analito, proporcionan a éstas,

basta energía para dejarlas extasiadas. Luego sucede el desahogo frecuente al fragmentarse los iones moleculares para formar otros de masas más bajas. Para el caso del etilbenceno, el producto mayor es el $C_6H_5CH_2^+$, que surge de la pérdida de un grupo CH_3 , además de este ion le suceden en menor proporción fragmentos más pequeños de carga positiva.

Los iones positivos circulan por la rendija del espectrómetro de masas, que salen según la interacción masa carga, originando de esta manera el espectro de masas (en la figura 4.7 se muestra el espectro de masas del Naftaleno).

Los componentes de un espectrómetro de masas se muestran en la figura 4.7:

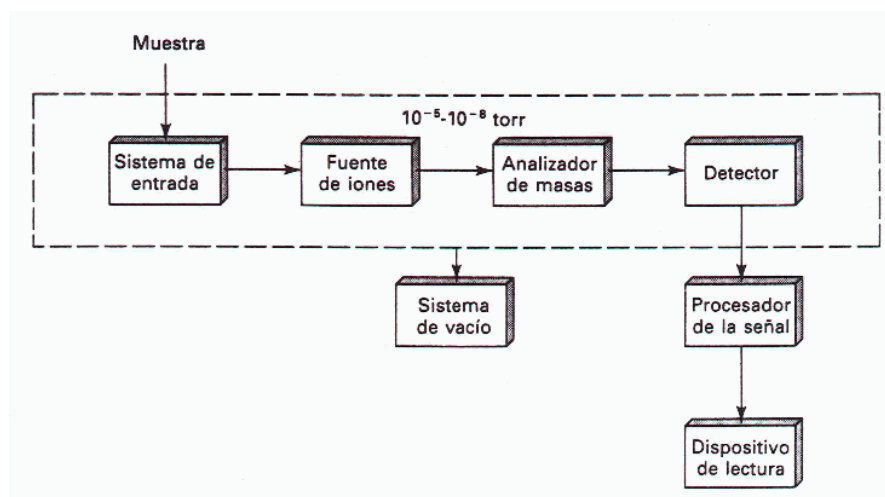


Fig. 4.7 Componentes de un Espectrómetro de Masas

Fuente: Skoog (2001).

El proceso tiene como objetivo: Se introduce una pequeña muestra que puede ser igual o menor a 1 micromol en la fuente de iones, donde los componentes se convierten en iones gaseosos a través del bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas. Lo mismo se puede lograr con energía eléctrica o térmica. La señal de salida de la fuente de iones son iones positivos o negativos, que, al ser precipitados en el analizador de masas, se dispersan en función de su relación masa/carga. Luego el detector convierte el haz de iones en una señal eléctrica para procesarse o almacenarse en la memoria de una computadora y mostrada en pantalla.

Cabe mencionar que los espectrómetros de masas requieren un sistema de vacío (10^{-8} , 10^{-4} Torr) para conservar una presión baja en sus componentes menos en el procesamiento de la señal. De lo contrario las partículas cargadas interaccionan con los componentes de la atmósfera y serían destruidos.

4.8.2 *Sistemas de entrada de la muestra en un espectrómetro de masas*

La finalidad de este sistema es que la muestra introducida represente la fuente de iones con una mínima pérdida de vacío. Son cuatro los sistemas usados en dicha introducción: Sistema directo, indirecto, cromatográfico y por electroforesis capilar.

Introducción a partir de un cromatógrafo de gases: Los espectrómetros de masas se acoplan a menudo a sistemas de cromatografía de gases (conocido como GC-MS), porque ayudan a separar y determinan los componentes de mezclas complejas. Para conectar una columna cromatográfica a un espectrómetro de masa se necesita un sistema de entrada conocido como interfase.

4.8.3. *Fuente de Iones*

Para el análisis por espectrometría de masas en primer lugar se forman los iones del analito en forma gaseosa, se proyección y utilidad se da acorde al proceso de ionización. Los espectros de masas para cada molécula, se da por el método utilizado para la formación de los iones.

Tenemos dos categorías de fuentes principales: fuentes de fase gaseosa (la muestra se volatiliza y después ioniza) y las fuentes de desorción (la muestra líquida o sólida se transforma directamente en iones gaseosos).

Las fuentes gaseosas se utilizan en compuestos térmicamente estables con puntos de ebullición menores a 500°C y con peso molecular menor a 10^3 daltons.

Entre las fuentes gaseosas tenemos: Impacto electrónico (EI), ionización química (CI) y ionización por campo (FI). El equipo utilizado para este trabajo utiliza el impacto electrónico.

Impacto electrónico: La muestra es colocada a temperatura elevada originando vapor molecular, el cual se ioniza al bombardear las moléculas que se originan con un manojo de electrones de alta energía. Este método es el más común y otorga espectros en mayor cantidad que forman parte de las colecciones espectrales.

En la figura 4.8 se muestra el diagrama de este tipo de fuente

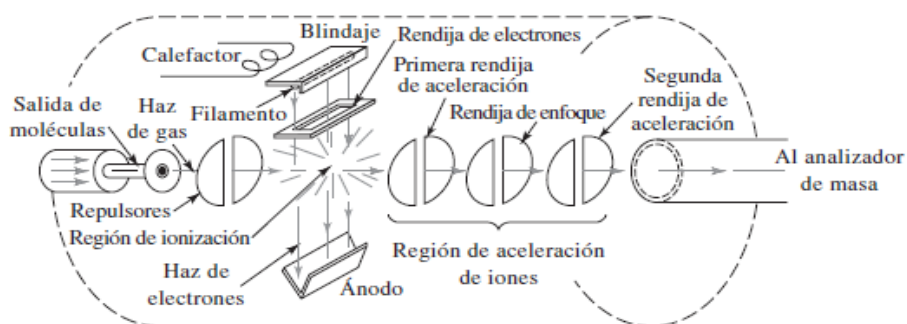
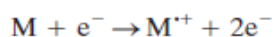


Fig. 4.8 Fuente de impacto de electrones

Fuente: Skoog (2001)

Los electrones se producen por un filamento caliente de tungsteno o renio y se activan cuando se aplica 70 eV entre el filamento y el cátodo. Los electrones y las moléculas siguen una trayectoria de ángulo recto y al llegar al centro de la fuente para enfrentarse y dar paso a la ionización. El producto primario son los iones positivos formados cuando los electrones que tienen gran energía se acercan a las moléculas para originar pérdida de electrones por repulsión electrostática. Esta ionización carece de eficacia ya que sólo una molécula por cada millón es capaz de ionizarse de manera primaria.



Donde:

M: molécula del analito.

M^{*+}: Ion molecular

Los iones moleculares producidos se atraen por la rendija a la primera placa de aceleración diferenciando el potencial de 5 eV a aplicar entre las diferentes placas y placas repulsoras. En instrumentos de sector magnético se aplican a las placas aceleradoras potenciales de 10^3 a 10^4 eV, permitiendo que los iones alcancen velocidades finales a puertas de ingresar en el analizador de masas.

Con el objetivo de lograr un gran número de iones gaseosos que reproducir, se debe acelerar los electrones que el filamento ha producido aplicando un potencial de 50 eV. La masa chica y alta energía cinética que tienen los electrones resultantes, producen poco aumento de energía translacional de las moléculas colisionan. La posterior relajación sucede porque se produce una fragmentación alta ocasionando muchos iones positivos algunas con masas menores y mayores que el ion molecular. Estos iones se denominan iones hijos.

Las reacciones características que se producen a partir de un ion progenitor de la molécula ABCD se muestran en la figura 4.9.

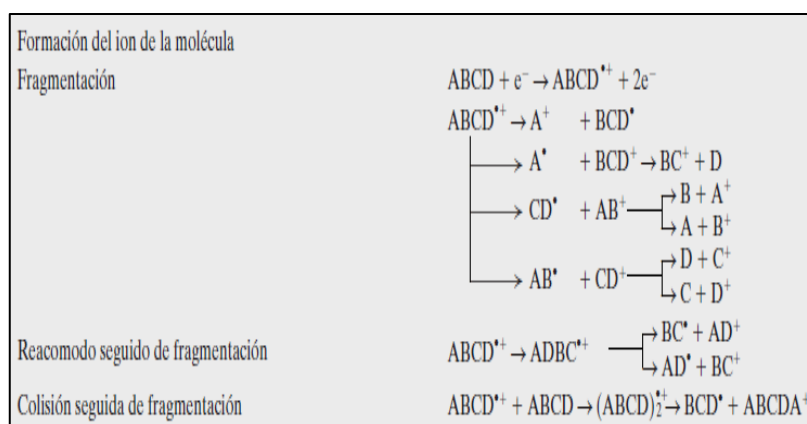


Fig. 4.9 Reacciones características en la fuente de impacto electrónico

Fuente: Skoog (2001)

Estos iones originados son de bastante utilidad para identificar a un compuesto. En algunas moléculas la fragmentación se da de manera efectiva no quedando ningún ión molecular, resultando contraproducente ya que trae como consecuencia que no se pueda determinar el peso de la molécula. Mayormente los picos principales resultan ser fragmentos del ion molecular, mas no al ion molecular en sí.

4.8.4. Analizador de Masas:

Hace posible la separación de iones con diferente relación masa/carga. El analizador debe ubicar las diferencias de masa, permitiendo que ingresen la suficiente cantidad de iones para ocasionar corrientes iónicas que puedan medirse con facilidad.

Analizadores de Masas Cuadrupolares

Es el tipo más común de espectrómetro de masas utilizado. Es bien compacto, barato y robusto. Emplean tiempo de barridos pequeños (menor a 100 ms), que puede resultar de gran utilidad para llevar a cabo barridos de picos cromatográficos de forma oportuna (figura 4.10).

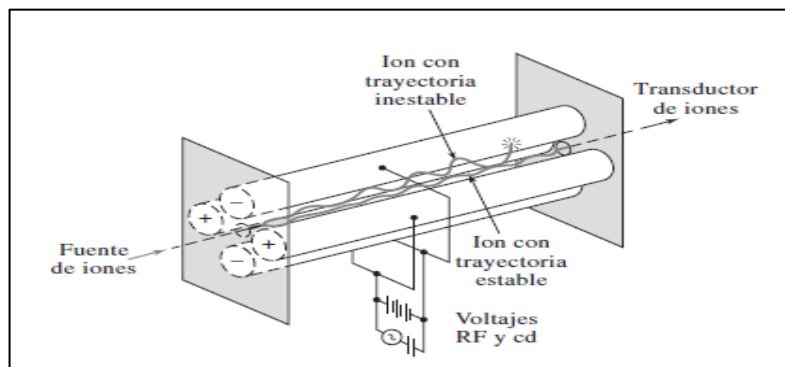


Fig. 4.10 Analizador de masas cuadrupolar

Fuente: Skoog (2001)

Tal y como se muestra en la figura 4.10, el corazón de este instrumento es el conjunto de 4 varillas cilíndricas paralelas que actúan como electrodos. Las barras opuestas se conectan eléctricamente, un par de ellos se encuentran unidos al polo positivo de una fuente variable de corriente continua, el otro par está unido al terminal negativo. Luego se aplican variables potentes de corriente alterna de radiofrecuencia que están desfasados 180 grados. Para la obtención de un espectro de masas, los iones se activan en el espacio entre las barras al aplicar potencial de 5 a 10 eV. De forma simultánea, las tensiones de corriente alternas y continua se incrementan, manteniendo una constante relación. En algún momento, todos los iones a excepción de aquellos que tienen un determinado valor de m/z influyen en las barras para transformarse en moléculas neutras. Por lo que, los iones que presentan valor de m/z de un intervalo limitado podrán llegar al detector. Por lo general, los instrumentos cuadrupolares separan

fácilmente iones se distinguen en su masa en una unidad. Su función en sí viene a ser filtrar las masas seleccionadas.

4.8.5. Detectores

Existen diversos tipos de detectores siendo el más común el canal multiplicador de electrones.

Canales Multiplicadores de Electrones

Existen los multiplicadores de díodos discretos y continuos:

- Díodos Continuos

Es un dispositivo de vidrio a manera de trompeta, finamente dopado de plomo. En él se aplica un potencial de 1.8 a 2 kV a lo largo del detector. Los iones que influyen en la entrada despiden electrones, que rebotan sobre toda la superficie expulsando más electrones con cada impacto. Este tipo de detectores ocasionan ganancias de corriente de 10^5 , pero en ciertas aplicaciones llegan hasta 10^8 (figura 4.11).

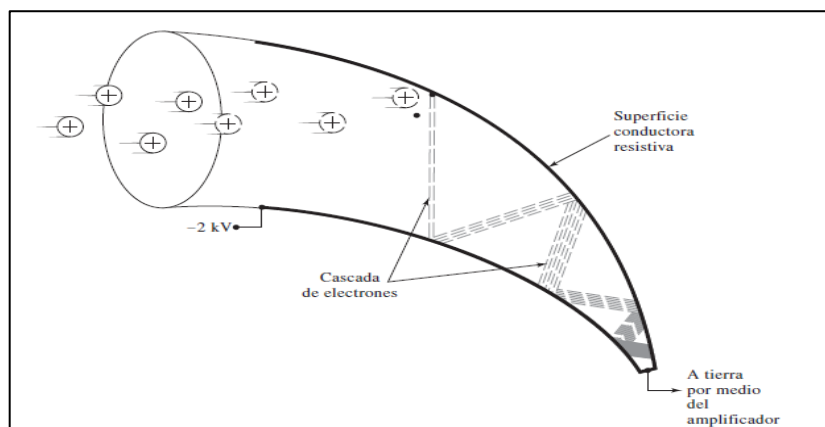


Fig. 4.11 Multiplicador de electrones de Dínodo Continuo

Fuente: CromLab S.L. (2006)

Totalmente los canales multiplicadores de electrones son vigorosos y denotan confiabilidad, que pueden suministrar a la vez ganancia de corriente elevada y tiempos de respuesta en nanosegundos. Estos detectores pueden situarse delante de la rendija de salida de un espectro de masas, los iones alcanzan al detector con la suficiente energía cinética expulsando electrones desde la primera zona del dispositivo. Estos detectores suelen utilizarse con analizadores de masas usando haces de iones de baja energía cinética

como los cuadrupolos, pero se deben acelerar milimétricamente con electronvoltios antes de influir en la primera zona.

4.8.6. Sistemas de Vacío

Muchos equipos cuadrupolares están diseñados para flujos de 1 mL/min y por lo tanto, se asocian a columnas capilares normal bore (0.25 mm de diámetro interno), columnas capilares de mayores dimensiones sólo se usan con limitaciones. Los mejores sistemas de vacío no pueden mejorar este aspecto, además que las fuentes de iones están diseñadas para estos valores en particular. El gas de arrastre para estos sistemas es el hidrógeno o helio.

Las bombas utilizadas en el sistema GC/MS son: la bomba difusora y la bomba turbomolecular:

Bomba Difusora de aceite

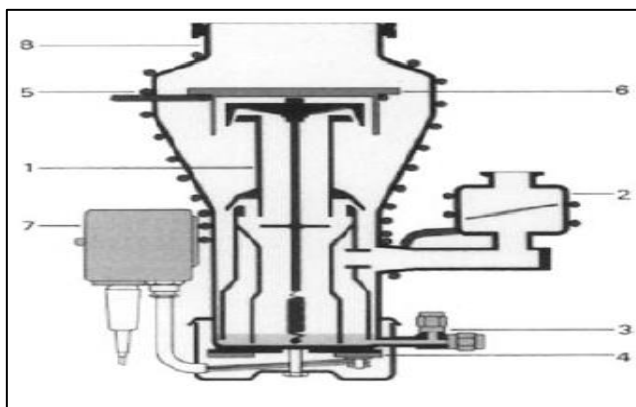


Fig. 4.12 Esquema de una bomba difusora de aceite

Fuente: Joachim (2009)

Leyenda:

- 1) Sistema de chorro hecho de componentes de aluminio prensado.
- 2) Deflector de vacío.
- 3) Reposición/ medición de combustible.
- 4) Calefacción.
- 5) Refrigeración por agua.
- 6) Deflector sellado ópticamente.
- 7) Interruptor/ conexión de protección térmica.
- 8) Carcasa de bomba de acero inoxidable.

Esta bomba se caracteriza porque su capacidad es bastante independiente del peso molecular y por lo tanto muy adecuado para el hidrógeno y helio. Este tipo de bomba tiene una gran vida útil, además de que son económicas porque no requieren piezas móviles. Funciona con un propulsor que se evapora en una placa calefactora (tal y como muestra la figura 4.12) El vapor propulsor es forzado hacia abajo a través de un deflector y de regreso a un depósito de líquido. Las moléculas de gas se difunden en la corriente del propulsor y se transportan más profundamente en la bomba. Finalmente son evacuados por una bomba de agua. Sin embargo, el funcionamiento favorable de la bomba tiene como resultado desventajas para el funcionamiento del espectrómetro de masas. Porque cuando una placa de calentamiento es usada, la bomba de difusión se pone en marcha lentamente y solo se puede ventilar de nuevo después de enfriarse.

Mientras que los modelos más antiguos requieren refrigeración por agua, las bombas de difusión modernas para instrumentos GC / MS son enfriados por aire por un ventilador para que los tiempos de calentamiento y enfriamiento de 30 min o más son inevitables. El vapor de propulsor puede conducir fácilmente a un fondo permanente en el espectrómetro de masas, que hace necesario el uso de un deflector refrigerado, según la construcción.

La detección de iones negativos en particular puede verse afectada por el uso de polímeros fluorados.

Además, cabe señalar que, como gas reactivo, el hidrógeno puede hidrogenar las sustancias siendo analizado. Este efecto ya ha sido conocido por la cromatografía de gases por muchos años. Las reacciones en inyectores calientes pueden dar lugar a la aparición de subproductos inesperados.

En las fuentes de iones GC/MS también se conocen reacciones que conducen a productos de hidrogenación. Estos casos son fáciles de identificar cambiando a helio como gas portador (figura 4.13).

Bomba Mecánica

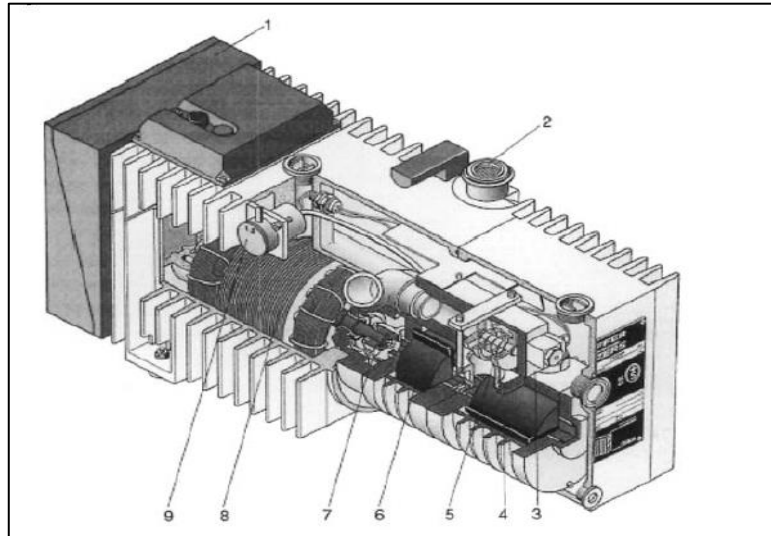


Fig. 4.13 Sección transversal de una bomba de vacío de paletas rotativas de dos etapas

Fuente: Genvac, s/f.

- 1) Control de puesta en marcha
- 2) Escape
- 3) Válvula de aireación
- 4) Etapa de bombeo 1
- 5) Válvula de seguridad de alto vacío
- 6) Etapa de bombeo 2
- 7) Acoplamiento de motor
- 8) Motor
- 9) Válvula de lastre de gas

Las bombas de paletas giratorias son usadas como bombas mecánicas. Los aceites minerales son utilizados para operar como fluidos de operación. Los vapores del aceite de la bomba de paleta giratoria pasan del tubo de vacío a la bomba son visibles en el espectrómetro de masas como residuos de hidrocarburos, particularmente en el vacío venteo del sistema. Dispositivos especiales para la separación o remoción son necesarios. Como alternativa para la producción de una bomba libre de hidrocarburos, las bombas espiro moleculares. Estas pueden funcionar en seco sin el uso de aceite. Su función involucra la aceleración centrífuga de las moléculas de gas a través de varios pasos de bombeo como en una bomba turbomolecular. Para que se ponga en marcha se utiliza una

membrana integrada. Particularmente para sistemas GC MS y otros casos donde el sistema es desconectado frecuentemente de las fuentes de electricidad las bombas espiro moleculares son usadas.

4.9 Cromatografía de gases acoplada al espectrómetro de masas¹⁹.

La espectrometría de masas es una poderosa herramienta que sirve para evidenciar compuestos puros, más no el análisis de mezclas, ni aquellas que son más simples, a causa de que se originan una diversidad de fragmentos con valores de m/z . Esto traería como consecuencia que el espectro complejo resultante sería imposible de poder ser interpretado. Al combinar dos o más técnicas analíticas o instrumentos para lograr un nuevo dispositivo se denomina método acoplado.

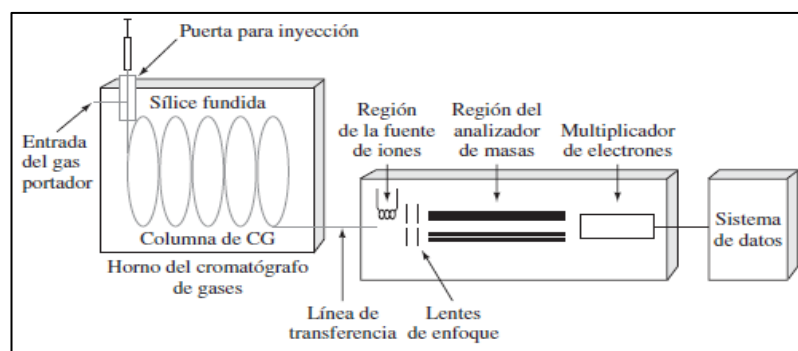


Fig. 4.14 Esquema de un sistema de GC/MS capilar típico

Fuente: Miranda (2012)

En la figura 4.14 se muestra un GC/MS para columnas capilares, debido a que su flujo es bajo permitiendo que la salida de la columna se conecte de forma directa a la cámara de ionización de un espectrómetro de masas.

La mayoría de los espectrómetros de masas cuadrupolares se suministran con los accesorios necesarios para ser acoplados a un cromatógrafo de gases. Estos consisten en cuadrupolos compactos que son más fáciles de utilizar y mantener que los espectrómetros de masas multifuncionales.

Los detectores espectrométricos de masas tienen varias formas de presentación de los datos y se agrupan en dos categorías: de tiempo real y reconstruidos por computadora. En cada categoría podemos elegir entre los cromatogramas que registran la intensidad de todos los iones (intensidad de

todos los iones, Escaneo total), o los que registran la intensidad de unos iones seleccionados (SIM, SID), con esto podemos elegir entre los espectros de masas de diversos picos. Los espectros de masas a tiempo real se presentan en la pantalla de un osciloscopio, el cual está equipado con marcadores de masa, el cromatograma se puede presentar en la pantalla del osciloscopio o como un gráfico a tiempo real. Los cromatogramas reconstruidos por computadora se presentan luego de haber culminado la separación, los cuales se presentan en la pantalla o pueden ser impresos. Los instrumentos además están equipados con librerías de espectros (librería NIST por ejemplo) que son utilizadas para la identificación de los compuestos.

4.9.1. Técnicas de Medida en GC/MS

Para la adquisición de datos en la espectrometría de masas existen las técnicas de detección del barrido completo (full scan) y el registro de las masas individuales (SIM: Monitoreo de Iones Seleccionados). Con espectrómetros que operan de manera continua (por ejemplo: simple cuadrupolo) hay bastante diferencia de selectividad, sensibilidad y contenido de información entre éstas dos técnicas.

a) Detección del Barrido Completo (Full Escaneo)

El registro continuo del espectro de masas y la simultánea determinación del tiempo de retención permite la identificación de los analitos por comparación con las librerías del espectro de masas. Con instrumentos de haz se notará que la sensibilidad requerida para registrar los espectros depende de la eficiencia de la fuente de iones, la transmisión a través del analizador, pero particularmente dependerá más del tiempo de permanencia de los iones. El tiempo de permanencia por masa será dado por el intervalo de la masa escaneada (por ejemplo: 50-550 uma) el tiempo de escaneo del cromatograma (por ejemplo: 500 ms). Con estos datos una velocidad de escaneo de 1000 uma/s. Las velocidades de escaneo de los instrumentos cuadrupolares modernos exceden los 11000 uma/s. Cada masa de un intervalo seleccionado es medida una vez durante un escaneo durante un corto periodo de tiempo (como se muestra en la figura 4.15).

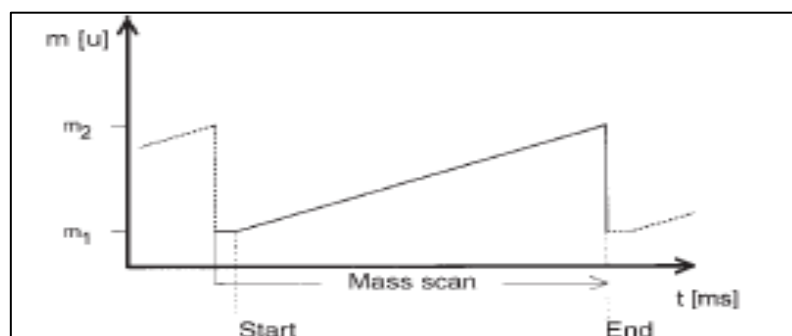


Fig. 4.15 Escaneo en función del analizador cuadrupolo, cada masa que comienza en el inicio del escaneo de la m_1 y el final de la m_2 , es registrada sólo una vez durante el escaneo

Fuente: Miranda (2012)

El resto de los iones de la muestra no serán detectados durante el escaneo de masas. La sensibilidad típica con los sistemas de cuadrupolo se encuentra en la región de 1 ng de sustancia o menos. Prolongar el tiempo de escaneo puede incrementar la sensibilidad para las operaciones de full escaneo. En la práctica para sistemas acoplados con cromatografía de gas capilar, rangos de escaneo de 0.5 -1s son usados. Para determinaciones cuantitativas, debe asegurarse que el rango de escaneo del pico cromatográfico es adecuado para determinar el área y la altura correctamente. El modo SIM es escogido para incrementar la sensibilidad y velocidades de escaneo del sistema cuadrupolo.

b) Monitoreo de Ion Selectivo

Los límites de detección en modo full escaneo son muchas veces insuficientes debido a que, en el análisis cromatográfico, el analizador sólo tiene un corto tiempo de permanencia por ión disponible durante el escaneo. Para lograr sensibilidad adicional se debe dividir el mismo tiempo de permanencia entre unos pocos iones seleccionados de masas individuales seleccionadas (tabla 4.4).

Tabla 4.4 Tiempo de permanencia por ion y sensibilidad relativa en el modo SIM a velocidad de escaneo constante. Fuente: Joachim (2009)

Number of SIM ions	Total scan time ¹⁾ [ms]	Total voltage setting time ²⁾ [ms]	Effective dwell time per ion ³⁾ [ms]	Relative sensitivity ⁴⁾ [%]
1	500	2	498	100
2	500	4	248	50
3	500	6	165	33
4	500	8	123	25
10	500	20	48	10
20	500	40	23	5
30	500	60	15	3
40	500	80	11	3
50	500	100	8	2
For comparison full scan:				
500	500	2	1	1

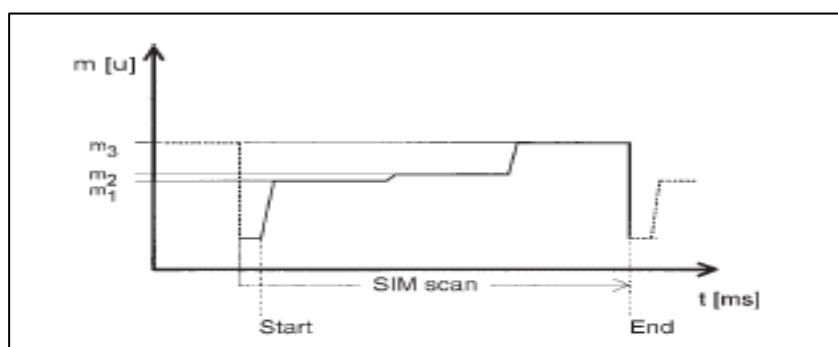


Fig. 4.16 Escaneo SIM en un analizador cuadrupolo, el tiempo de escaneo total se divide en tres masas individuales m1, m2 y m3 con sus largos tiempos de permanencia correspondientes

Fuente: Miranda (2012)

Al mismo tiempo una velocidad de escaneo más alta puede ser escogida para que el pico pueda ser trazado de manera más precisa (figura 4.16). La técnica SIM es de uso exclusivo para la cuantificación de datos en compuestos conocidos (análisis de trazas) y que hayan sido previamente corridos por full scan (para poder determinar el tiempo de retención y las masas necesarias para poder compararlas con la librería de espectros y de esta manera seleccionar las masas en el modo SIM), sobre todo luego de hacer sintonía en el equipo.

El modo de operación de un sistema GC/MS como detector de masa selectiva requiere la selección de ciertos iones (fragmentos, iones

moleculares), para que los analitos deseado puedan ser detectados selectivamente. El resto de los compuestos que contiene la muestra no serán detectados. Así la matriz presente en grandes cantidades en el análisis de traza es enmascarada, como los analitos que no son esperados. Para la elección de las masas requeridas para la detección se asumen 3 señales selectivas en la fragmentación paterna por sustancia para una base segura en una decisión de si/no, a pesar de las variaciones en el tiempo de retención. No es posible hacer la comparación de los iones seleccionados con las librerías espectrales. Las intensidades relativas de los 3 iones seleccionados sirven como criterio cualitativo (cualificadores) (1 ion - sin criterio, 2 iones – criterio, 3 iones – criterios). Este proceso de detección de iones se puede ver afectado por errores de los cambios de los tiempos de retención causados por la matriz (en análisis residuales ocurre en aproximadamente el 10% de los casos). Recientemente, datos SIM positivos han sido confirmados de la misma forma como los resultados positivos de los clásicos detectores GC por la corrida de un espectro de masas completo de los analitos sospechosos. Una medida de un analito en una determinación SIM es 100 teóricamente veces más sensible comparado con un full scan (en la práctica se logra una sensibilidad entre 30-50 veces).

La sensibilidad lograda por esta técnica es del orden de 0.1 pg y hace posible el análisis de traza en mezclas complejas.

4.10 Implementación (verificación) de un método analítico ^{23,24}

Se refiere al aporte de evidencia objetiva en la que un método normalizado satisface los requisitos especificados dentro de las instalaciones del laboratorio, ya sea de ensayo o calibración (ISO/IEC 17025- 2006 apartado 5.4.2). Es decir, el laboratorio debe confirmar la capacidad de aplicación del método ya sea de calibración o ensayos experimental, antes de introducirlos como métodos de rutina. Por lo general, estos vienen a ser aquellos métodos publicados por organizaciones internacionales reconocidas: ISO, EPA, ASTM, NIOSH, AOAC, etc. (ellos han hecho la validación previa del método). Estos métodos han sido previamente validados por dichas organizaciones, de ahí que la cantidad de parámetros evaluados sean considerablemente menores que los realizados durante una validación. Cuando hay cambios importantes como el traslado, es necesario verificar el

método. Entre los parámetros de verificación figuran el límite de detección, el límite de cuantificación, la precisión, veracidad, el intervalo de trabajo, la exactitud e Incertidumbre.

4.10.1. Límite de Detección del Método²⁵.

Tiene referencia a una concentración inferior de una sustancia medida y reportada con el 99% de confianza, donde la concentración del analito (estadísticamente diferente del blanco) es mayor que cero y determinada a partir del análisis de una muestra que se encuentra en una matriz que contiene el analito. El límite de detección, típicamente, es determinado cuando la relación señal / ruido es mayor a 5 y menor que 10 u para su determinación será necesario correr siete o más réplicas.

4.10.2. Límite de Cuantificación del Método

Conocido, también, como Límite más Bajo de Cuantificación, es el nivel mínimo de concentración en el que los resultados cuantitativos pueden ser obtenidos con un grado específico de confianza. Matemáticamente, para una serie de réplicas, se conoce como 10 veces la desviación estándar de los resultados utilizados para determinar el límite de detección, donde al igual que éste se calculan por analito, por metodología y por matriz específica.

Las ecuaciones que permiten calcular el límite de Detección y Cuantificación del Método se derivan a partir de la desviación estándar.

LDM: $t \cdot s$

LCM: $10 \cdot s$

Dónde:

$$s = \left[\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

s: Desviación Estándar

x: Valor obtenido

x prom: Valor promedio

N: Número total de mediciones

Además, se debe cumplir que:

LDM Calculado < Concentración Fortificada < 10 x LDM Calculado

(S/N) est = x Prom/s (Debe ser mayor a 5 y menor que 10).

(S/N) est: Relación señal / ruido estándar

4.10.3. La Precisión²³

Es una medida de cuan cerca se encuentran entre sí los resultados de una medida, bajo condiciones específicas. Comúnmente se expresa usando parámetros estadísticos que describen la propagación de resultados, identificados como la desviación estándar o desviación estándar relativa. Al ser dependiente de la concentración del analito, la precisión será determinada para una serie de concentraciones en el intervalo de interés.

Al estimar la precisión de una serie de mediciones, el objetivo es reflejar todas las fuentes que influyen en su variación, en las condiciones de trabajo rutinario del laboratorio con diferentes analistas, periodos prolongados, diferentes equipos, etc. Luego, para evaluar la precisión requiere medir de forma reiterada los materiales que representen las muestras de ensayo en términos de la matriz, la concentración del analito, homogeneidad y estabilidad. Las réplicas deben ser independientes, pero el proceso de medición debe tener el mismo número de pasos y el número de repeticiones variará según el protocolo, oscilando entre 6 y 15 repeticiones, para cada material estudiado.

4.10.4. La repetibilidad y la reproducibilidad^{23,25}

Representan las dos medidas que se pueden obtener a partir de estos parámetros.

La repetibilidad, se refiere a los resultados de una medición realizados por un solo analista, en un corto periodo, utilizando el mismo equipo.

En la reproducibilidad, los resultados de una medición son obtenidos con operadores diferentes, utilizando equipos diferentes; pero realizados aplicando el mismo método analítico en muestras idénticas. Es una medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios. Para este fin los laboratorios utilizan las pruebas de aptitud donde entidades certificadas con la norma ISO/IEC 17043 que realizan con laboratorios de todo el mundo. Ellos emiten un informe acreditado donde evalúan los resultados e informan si el laboratorio obtuvo resultados satisfactorios o no en un ensayo

específico. El laboratorio coloca la fecha de análisis, el método utilizado y los analistas que realizaron el ensayo correspondiente.

Una forma eficiente de determinar los valores de, con un número adecuado de grados de libertad, es el método de ANOVA. La precisión de un grupo se determina mediante el anova de un factor. Para ello se hacen repeticiones entre 3 o más grupos (para nuestro caso vienen a ser los analistas que realizan el ensayo).

4.10.5. Veracidad²³

Es una expresión de la media de un número infinito de resultados obtenidos al aplicar el método a un valor de referencia. Mayormente su evaluación cuantitativa se realiza en términos de sesgo, para establecerse de manera práctica es necesario comparar la media de los resultados del método considerado, respecto de un valor de referencia adecuado. Los enfoques generales son tres:

- El análisis de material de referencia.
- Los experimentos de recuperación utilizando muestras fortificadas.
- La comparación con resultados aplicando otro método.

El estudio del sesgo debe involucrar el alcance del método, por lo que requiere del análisis de diferente tipo de muestras y/o diferentes niveles del analito. Éste puede ser calculado en términos absolutos, en términos relativos de porcentaje, como recuperación relativa de adiciones o recuperación aparente en porcentaje.

Para determinar el sesgo usando un material de referencia, previamente, se debe obtener la media y desviación estándar con mediciones repetidas, luego de lo cual se debe comparar los resultados con el valor asignado para el material de referencia. Para implementar el método estos materiales se deben utilizar únicamente para un fin, es decir el material utilizado para determinar la curva de calibración será diferente al utilizado para evaluar el sesgo. Por lo general, la disponibilidad de material de referencia suele ser limitada y en estos casos es posible realizar estudios de recuperación con el fin de proporcionar una indicación del nivel de sesgo probable.

El sesgo total entre el valor medido en el laboratorio y el valor de referencia, surge a partir del sesgo del método y del sesgo del laboratorio, los cuales están relacionados a los errores sistemáticos asociados tanto al método como al laboratorio. Para ello se realiza la prueba t de una muestra donde comparamos el valor medio de una serie de mediciones y el valor asignado como referencia, esto se hace con ayuda del software Minitab.

4.10.6. La exactitud

Tiene relación con la correspondencia existente entre el resultado obtenido en un ensayo determinado y el valor aceptado como referencia. Si existe precisión y veracidad, se tiene exactitud.

4.10.7. El Intervalo de Trabajo

Otorga resultados con aceptable imprecisión, donde el extremo inferior es representado por el límite de cuantificación y en el superior, definido por la concentración, se observa anomalías significativas en la sensibilidad analítica.

Para el proceso de implementación, el método a usarse en este intervalo debe ser revalidado, y para su evaluación, el laboratorio debe considerar la linealidad y el procedimiento de calibración propuesto en el método.

4.10.8. Intervalo de trabajo del método y del instrumento

Cuando el método requiere que la muestra sea digestada, extraída y diluida, antes de ser colocada en el equipo de medición y registrada una señal, se deberá considerar el intervalo de trabajo del método, vinculada a la concentración de la muestra del laboratorio y; el intervalo del trabajo del instrumento, que viene dado en términos de la concentración de la muestra procesada y que es evacuada al instrumento para su medición. La concentración medida de la muestra, usando el método calibrado de acuerdo al método documentado, viene a ser el resultado obtenido al aplicar el procedimiento de medición y durante su implementación debe evaluarse tanto el intervalo del método como del instrumento (figura 4.17 A).

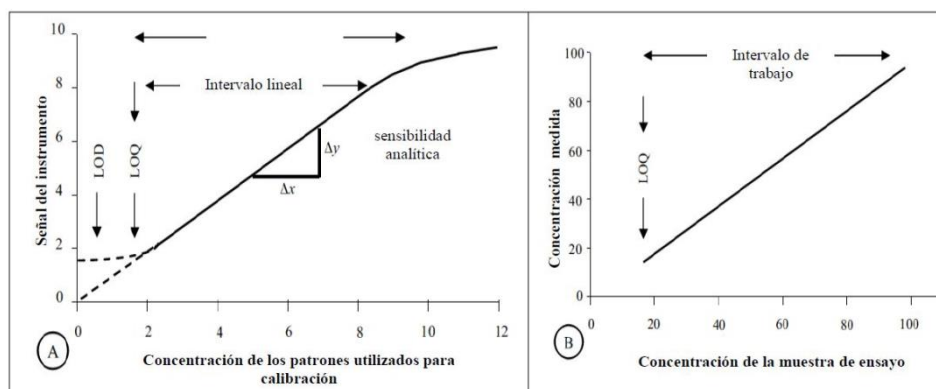


Fig. 4.17 A) Ejemplo típico de una curva de respuesta obtenida con un método instrumental. Se identifican las características de desempeño “intervalo de trabajo”, “intervalo lineal”, “sensibilidad analítica”, “LDM” y “LCM”. (LOD, LOQ) B) Ejemplo típico de una curva

Fuente: Eurachem, 2016

4.10.9. Evaluación del intervalo de trabajo del instrumento

Para la implementación del método se debe:

- Confirmar la relación que existe entre la concentración de los estándares y la respuesta obtenida por el equipo de medición, que puede ser lineal o curvilínea.
- Demostrar que el intervalo de trabajo obtenido es compatible con el rango establecido en el alcance del método.
- Verificar que el procedimiento de calibración propuesto, uno solo punto o varios puntos, sea el adecuado para realizar las mediciones de las muestras.

Sin embargo, la evaluación inicial del intervalo de trabajo se realiza de manera visual, luego se confirma la relación revisando las estadísticas de regresión y el gráfico de residuales del modelo elegido, pudiendo incluir la prueba de bondad de ajuste en la evaluación. Obteniendo la curva y aplicando la estadística de apoyo, el analista evaluará si el procedimiento de calibración propuesto para el método de análisis es el adecuado.

4.10.10. Evaluación del intervalo de trabajo del método

Se tomarán en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) Las muestras utilizadas deben haber sido sometidas a todo el proceso de análisis.
- b) Las concentraciones de las muestras deben cubrir el rango de interés.
- c) El instrumento debe ser calibrado de acuerdo con el procedimiento propuesto.

Los resultados obtenidos son graficados en el eje “y”, mientras que en el eje “x” se grafican las concentraciones conocidas de las muestras. La evaluación del intervalo de trabajo se sustentará en base a los datos de precisión y sesgo, siempre que estos estudios se adecúen al intervalo de trabajo del método.

4.10.11. Incertidumbre^{26,27}

Es un parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando; que en este caso específico se referirá a la concentración del analito.

4.10.12. Fuentes de incertidumbre

La definición incompleta del mensurando, el muestreo, los efectos de la matriz de interferencias, las condiciones ambientales, las incertidumbres de los equipos y del material de vidrio, los valores de referencia, las aproximaciones y asunciones incorporadas en el método de medida y procedimiento y las variaciones aleatorias son las diversas fuentes que pueden influir en la incertidumbre.

4.10.13. Componentes de la incertidumbre

Se refiere a la contribución separada de cada fuente de la incertidumbre, al estimar la incertidumbre global y cuando un componente de la incertidumbre se expresa como la desviación estándar se conoce como incertidumbre estándar. Si existiera correlación entre algunos componentes de la incertidumbre, entonces, debemos calcular la covarianza; comúnmente es factible que combinen diversos componentes, lo cual reduce el esfuerzo global.

La incertidumbre total para el resultado de una medida y usando la ley de propagación de la incertidumbre, se expresa como incertidumbre estándar combinada y es una desviación estándar estimada, equivalente a la raíz cuadrada positiva de la varianza total que es obtenida por combinación de todos los componentes de la incertidumbre, sin considerar la forma de su evaluación.

En química analítica se utiliza la incertidumbre expandida, para la mayor parte de resultados, otorgando intervalos donde el mensurando tiene un mayor nivel de confianza. La incertidumbre expandida, para un nivel de confianza del 95%, donde k , habitualmente es dos, se obtiene multiplicando la incertidumbre expandida estándar por el factor de cobertura.

4.10.14. Proceso de estimación de la incertidumbre de medida

Considera los siguientes pasos:

- Declarar explícitamente lo que se va a medir, Especificación del Mensurando incluyendo la relación entre el mensurando y las magnitudes de entrada, magnitudes medidas, constantes, valores de calibración, etc.
- Identificar todas las Posibles fuentes de Incertidumbre, en ella definirá al mensurando, indicará las condiciones de almacenamiento, realizará el muestreo, considerará los efectos atribuibles a los instrumentos de medición, a la pureza de los reactivos, las condiciones de la muestra, los efectos de la muestra, el sesgo del operador y los efectos aleatorios.
- Cuantificar los Componentes de la Incertidumbre, se estima la dimensión asociada con cada fuente potencial de incertidumbre. Por lo general, se determina una contribución única con varias fuentes separadas utilizando los datos de los estudios de validación, datos de control de calidad, etc. Esto reduce considerable el esfuerzo para evaluar la incertidumbre y al utilizando datos experimentales reales se realizan estimaciones confiables.
- Calcular la Incertidumbre Combinada, son expresadas como desviaciones estándar y se calcula a partir de las incertidumbres individuales, mediante el uso de la ley de propagación de la incertidumbre, asociadas con fuentes individuales o con efectos combinados de varias fuentes.

- Estimar la Incertidumbre Expandida, se obtiene al aplicar el factor de cobertura a la incertidumbre combinada, indicando el nivel de confianza asociado que para el presente caso es el 95%.

V. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Instrumentación, materiales y reactivos

5.1.1. Instrumentación

Cromatógrafo de Gases marca Agilent modelo 7890A, acoplado a un detector de Masas, modelo 5975C.

5.1.2. Materiales:

- Embudo de separación de 2 L.
- Probetas de 1L y de 100 mL.
- Frasco Schott de 250 mL.
- Jeringa de 50, 100, 250, 500, 1000 µL.
- Vial de 60 mL y de 7 mL.
- Vial de 2 mL con tapa de PTFE.
- Concentrador de 5 mL con divisiones de 1 mL.
- Columna de vidrio sin fritar con llave de PTFE.
- Cronómetro.
- Placas Petri
- Concentrador de Nitrógeno marca Organomation.
- Soporte universal y nueces.

5.1.3. Reactivos:

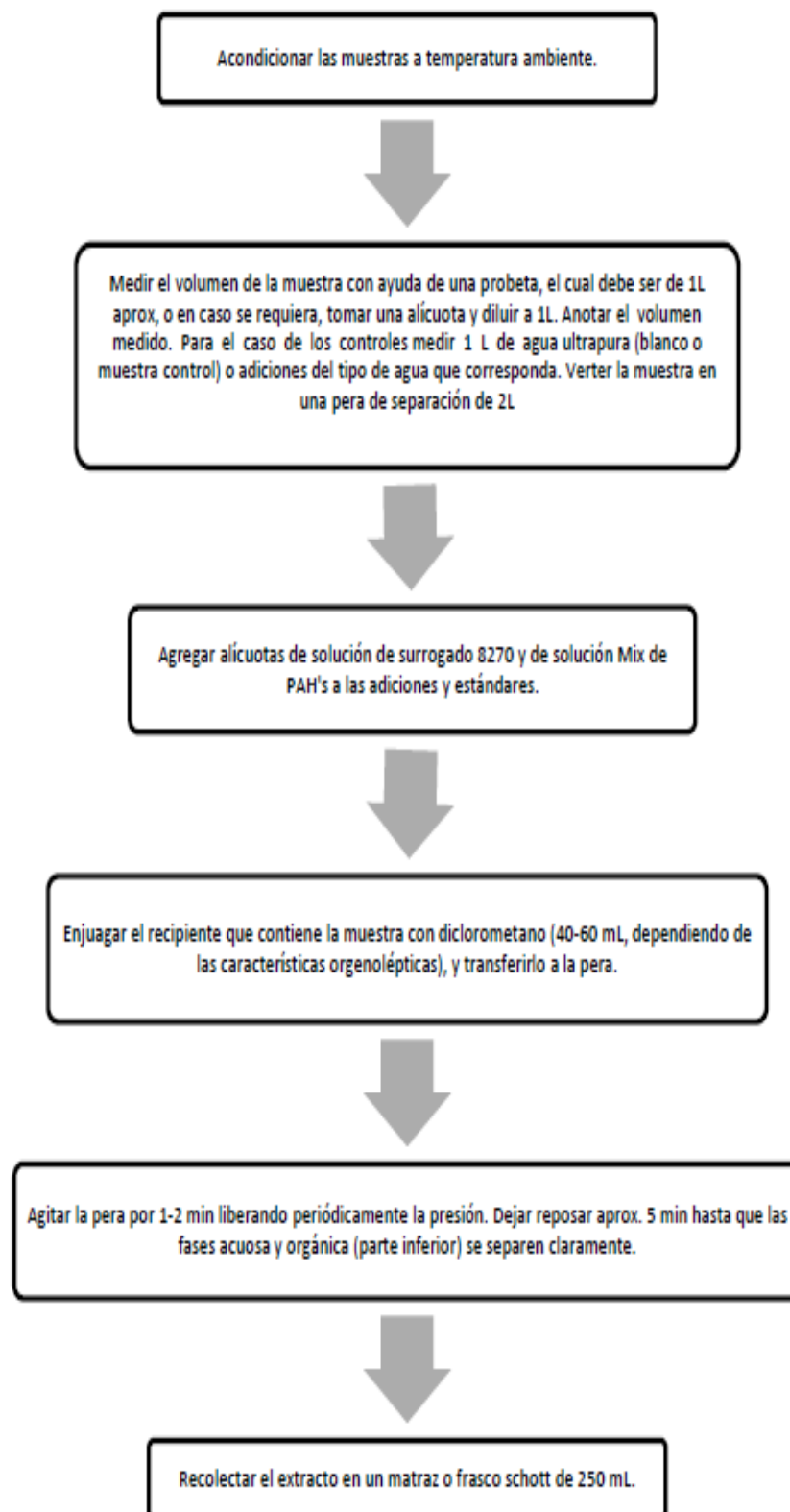
- Sulfato de Sodio anhidro en polvo, grado ACS.
- Diclorometano, grado HPLC.
- Surrogado método EPA 8270 (Los compuestos que comprende son los siguientes: Nitrobenceno d5; 2-Fluorofenol; Fenol d5; p-Terfenilo d14; 2-Fluorobifenilo; 2,4,6-Tribromofenol).
- Estándar certificado de PAHs (Que contiene los siguientes compuestos: Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo (a) antraceno, Benzo (a) pireno, Benzo (b) fluoranteno, Benzo (g,h,i) perileno, Benzo (k) fluoranteno, Criseno, Dibenzo (a,h) antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno (1,2,3-cd) pireno, Naftaleno, Pireno).

- Estándar interno método EPA 8270 (Que contiene los siguientes analitos: Acenafteno d10; Criseno d12; 1,4-Diclorobenceno d4; Fenantreno d10; Naftaleno d8; Perileno d12).
- Estándar Interno de Verificación DFTPP (Que contiene los siguientes analitos: DFTPP; Pentaclorofenol; Bencidina; 4,4'-DDT)
- Isooctano grado HPLC.
- Silicagel 100-200 mesh
- Nitrógeno, grado industrial.
- Helio, grado UHP 5.0.

5.2 Procedimiento Experimental

5.2.1. *Extracción del Analito a partir de las Muestras* ^{17,29,30}

La extracción de las muestras se basó en la metodología EPA 3510C. Ésta se fundamenta en la separación del analito mediante el sistema de extracción y la siguiente figura 5.1 corresponde al desarrollo del método.



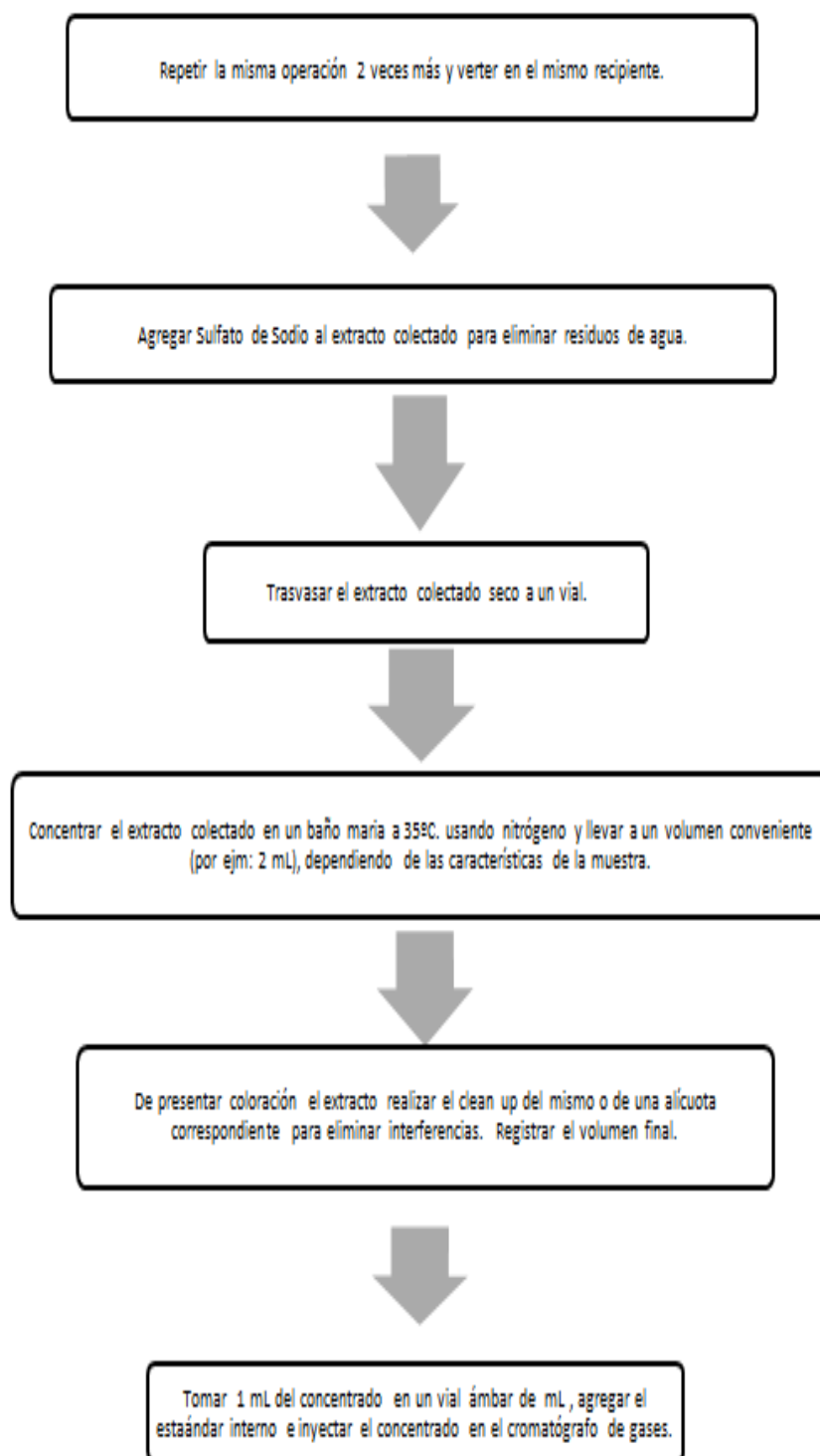


Fig. 5.1 Pasos a seguir para la extracción de las muestras de agua según la metodología EPA 3510C

Fuente: Elaboración Propia

La limpieza del extracto cromatográfico se realiza por la probable presencia de interferencias y cuando la muestra presenta coloración. Para ello se utiliza el método EPA 3630C, representado en la siguiente figura 5.2 ¹²

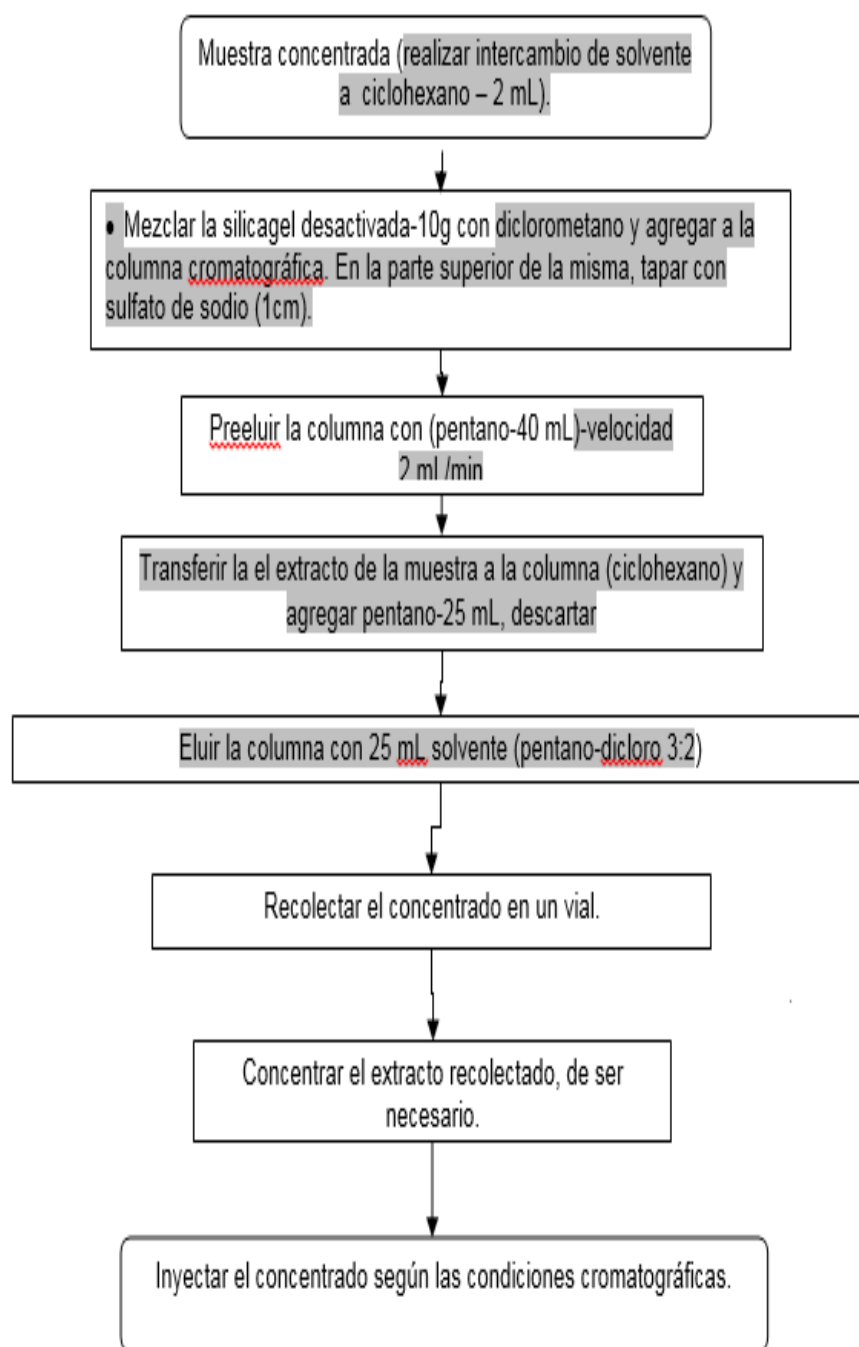


Fig. 5.2 Pasos para la limpieza del extracto de la muestra de agua (en caso de ser necesario) antes de ser corrido en el GC/MS (Método EPA 3630C)

Fuente: Elaboración Propia

Previo a los ensayos, todo instrumento debe ser ajustado a las condiciones de funcionamiento. El cromatógrafo de gases, acoplado a un Espectrómetro de Masas no es una excepción a esta regla y las pautas establecidas para él son tabuladas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Condiciones del Sistema GC/MS utilizados para la implementación del método

Cromatógrafo de Gases	Agilent 7890A
Columna	SLB™-5 MS 30m x 0,25mm x 0,25um Marca Supelco (Nº Parte 28471-U)
Programa de Temperatura	50°C por 1 min 20°C/min hasta 270°C 6°C/min hasta 315°C
Inyector	Modo splitless pulseado: Presión pulso de inyección 50 psi hasta 3 min Temperatura 250°C
Gas Carrier (Fase móvil)	Helio: Flujo constante 1,2 mL/min
Temperatura de la Interfase	250°C
Espectrómetro de Masas	Agilent 5975C
Temperatura de la Fuente de Iones	230°C
Temperatura del Cuadrupolo	150°C
Modo de Operación del Espectrómetro	Modo SIM Eventos: 1) Tiempo: 4,90 min, Iones seleccionados: m/z 54;82 2) Tiempo: 5,72 min, Iones seleccionados: m/z 128;129;136;137 3) Tiempo: 6,82 min, Iones seleccionados: m/z 171;172 4) Tiempo: 7,78 min, Iones seleccionados: m/z 152;153;162;164 5) Tiempo: 8,62 min, Iones seleccionados: m/z 165;166;330;332 6) Tiempo: 9,52 min, Iones seleccionados: m/z 178;179;188;189 7) Tiempo: 10,86 min, Iones seleccionados: m/z 202;203;243;244 8) Tiempo: 12,73 min, Iones seleccionados: m/z 226;228;236;240 9) Tiempo: 14,40 min, Iones seleccionados: m/z 252;253;260;264 10) Tiempo: 17,27 min, Iones seleccionados: m/z 276;277;278
Tiempo de Salida	4,90 minutos
Tiempo de Corrida	19,5 minutos

Fuente: Elaboración propia

Cabe resaltar, tal y como se explica en la parte teórica para poder operar el espectrómetro en modo SIM, tuvo que realizarse una corrida cromatográfica en modo SCAN (escaneo total de los iones)

5.3. Identificación de los picos cromatográficos

Establecido las condiciones cromatográficas de trabajo del instrumento y con el fin de identificar a los PAHs que se buscan determinar, se procedió a correr el estándar de referencia, los surrogados y estándar interno, según el método EPA 8270D. Con ayuda de la librería NIST y considerando los tiempos de retención a los que eluyen cada uno de los compuestos, a partir de la columna de separación cromatográfica, se identifican cada uno de ellos.

La identificación del componente naftaleno, se inició estableciendo el tiempo de elución correspondiente al pico cromatográfico (figura 5.3).

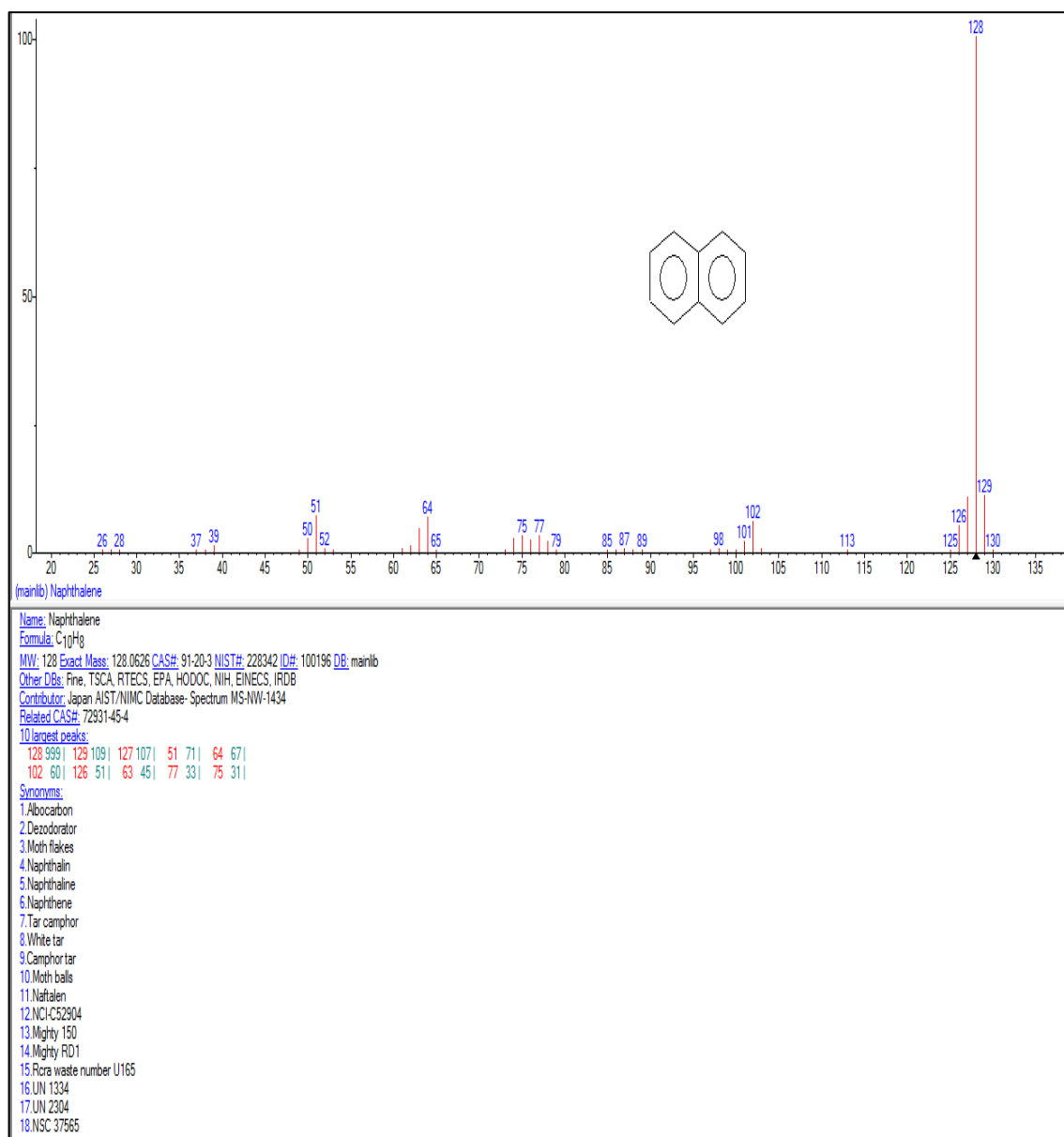


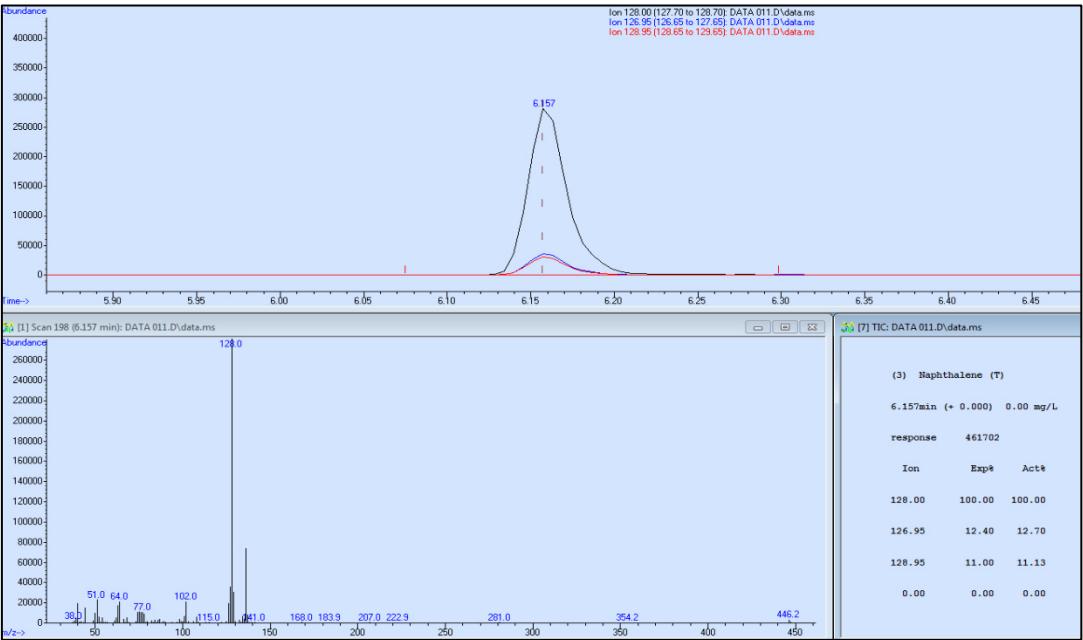
Fig. 5.3 Presentación de la Identificación de un Naftaleno, según la Librería NIST

Fuente: Elaboración propia

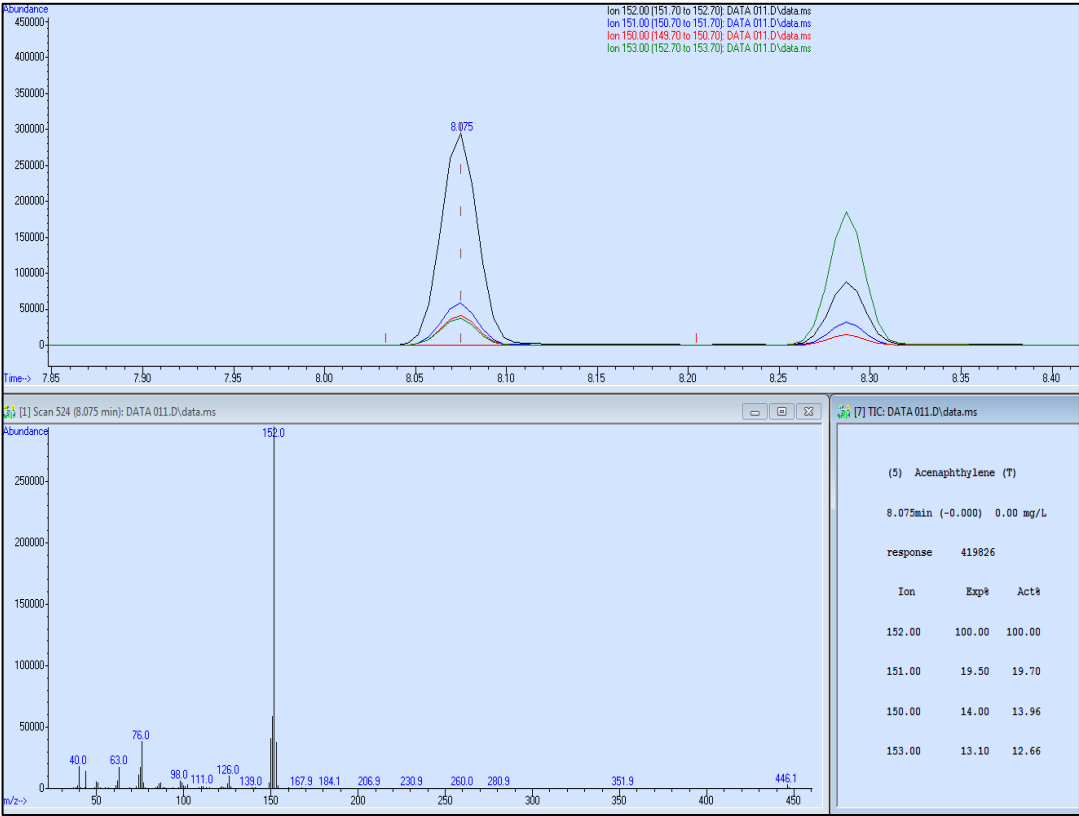
En la siguiente figura se muestran la identificación para todos los picos de los PAHs.

Analitos (figura 5.4, se incluyen los picos del surrogado y del estándar interno).:

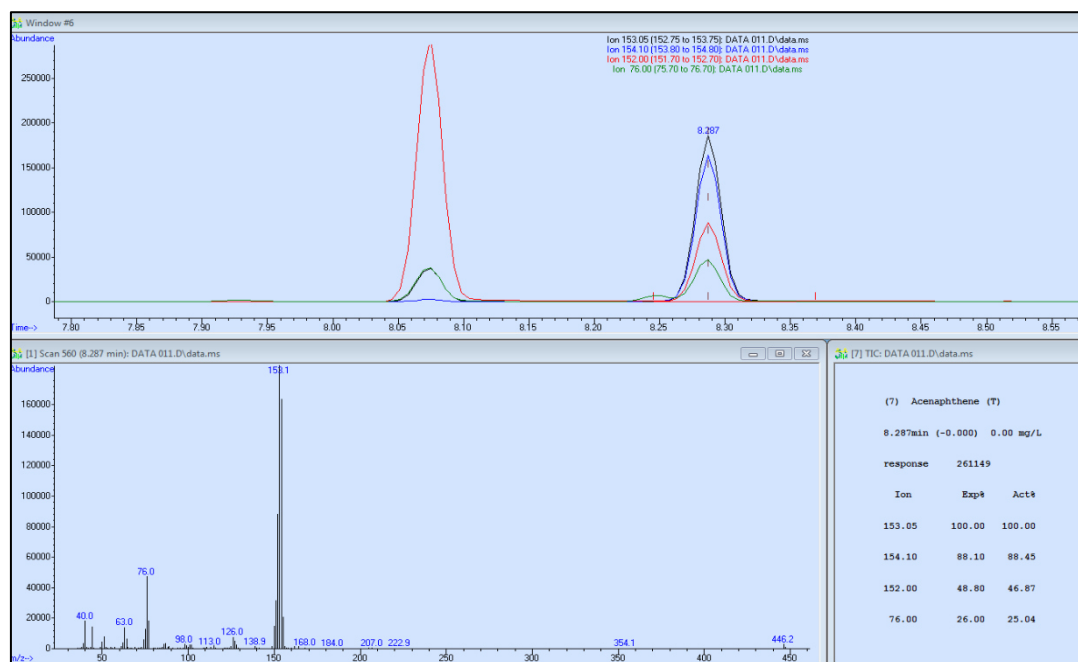
Naftaleno



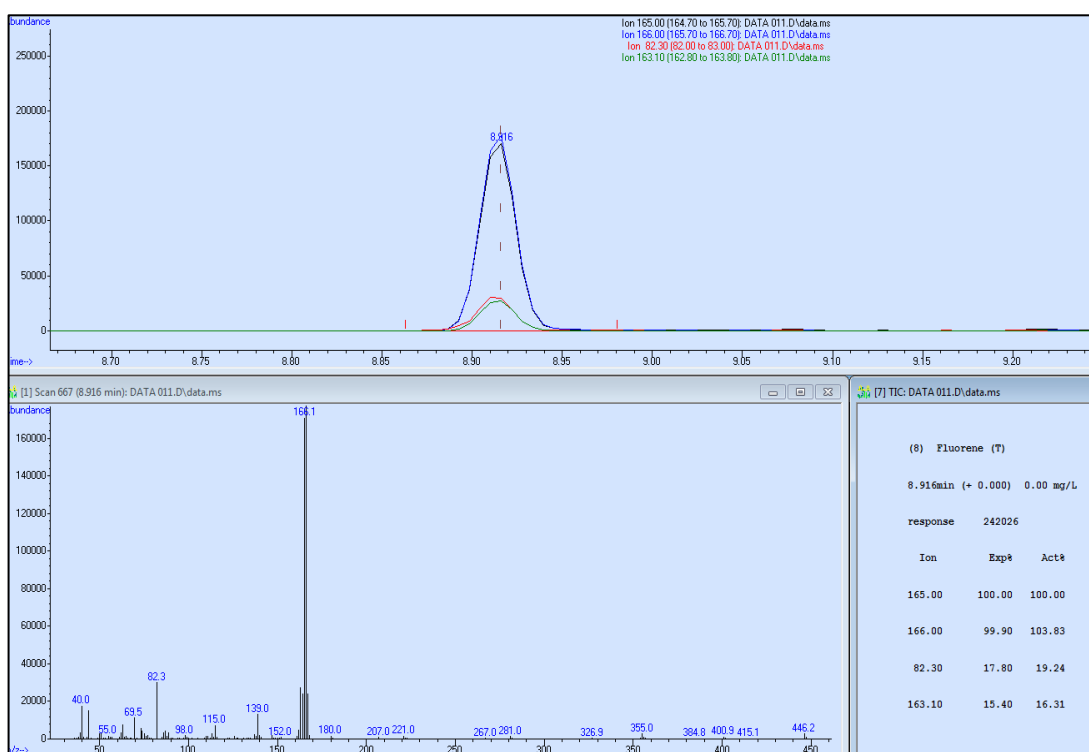
Acenaftileno



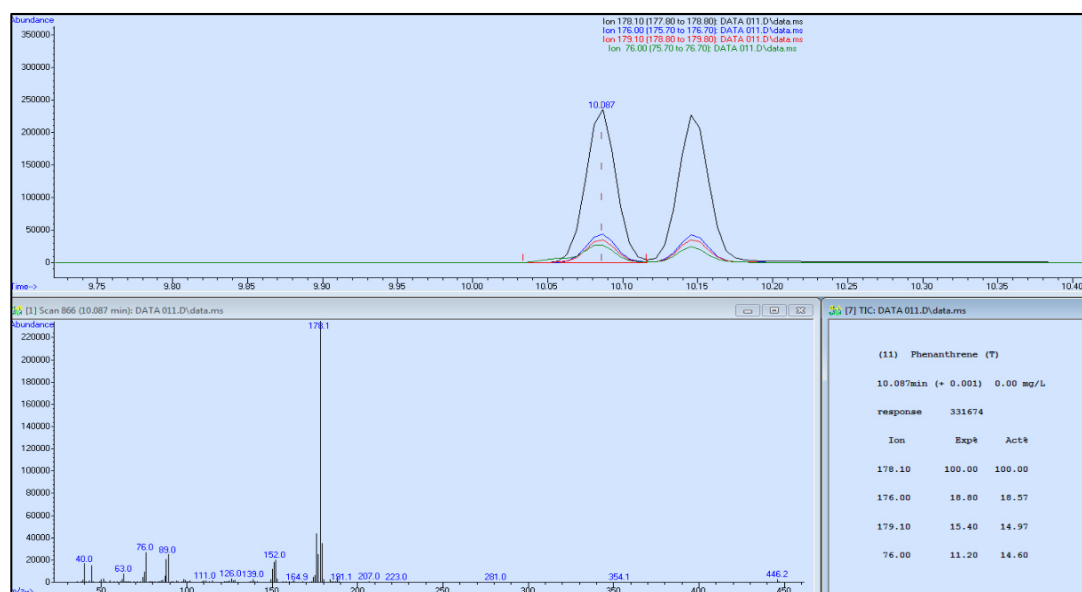
Acenafteno



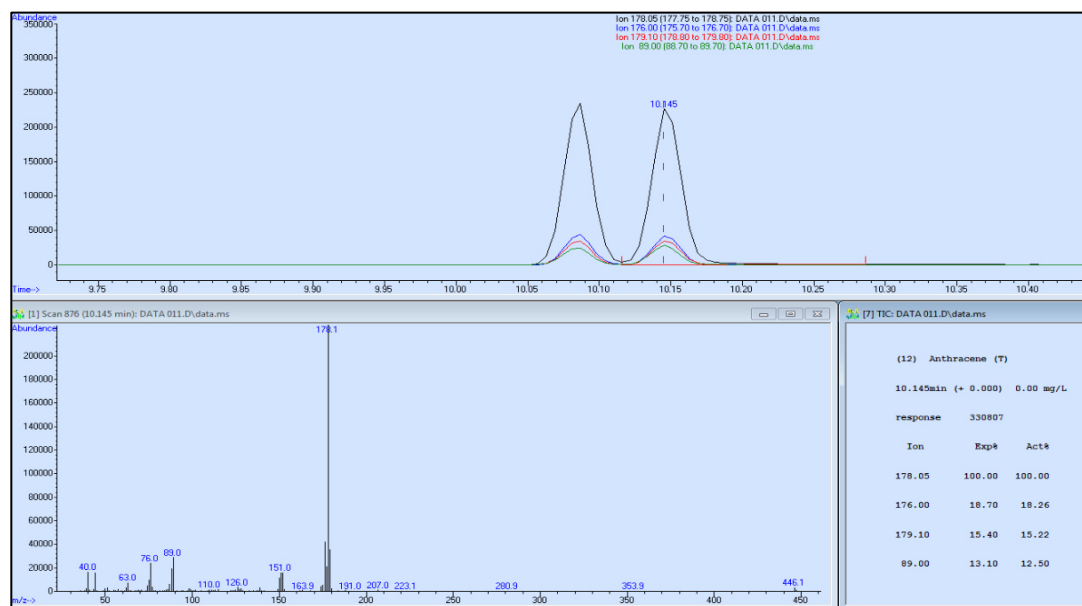
Fluoreno



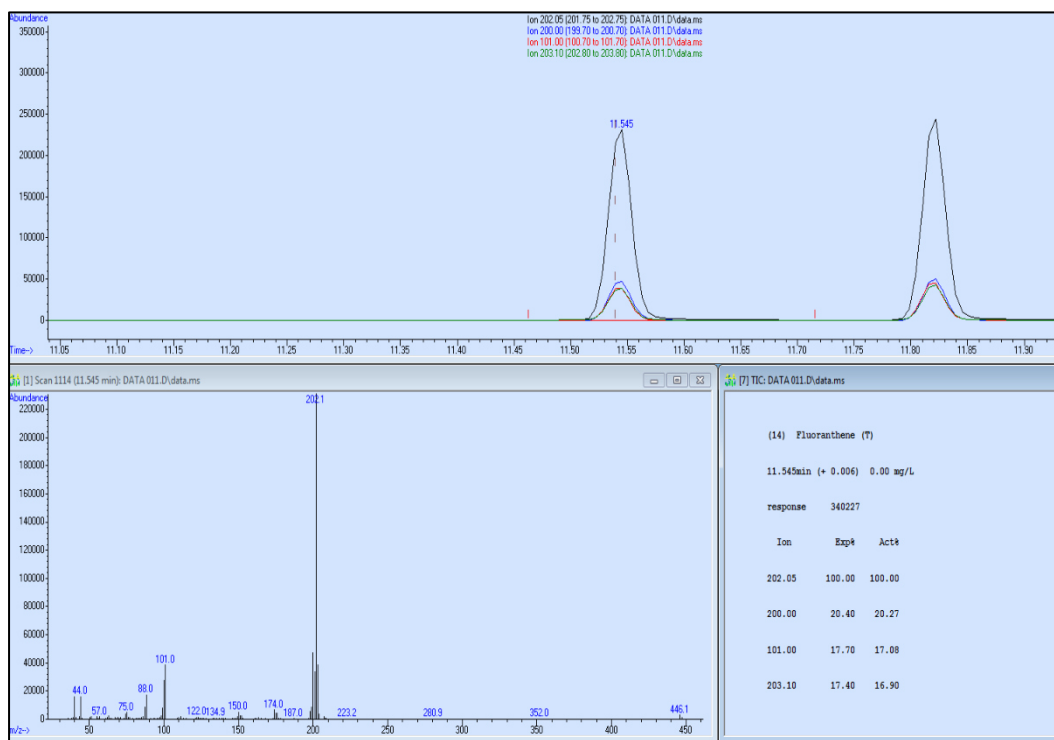
Fenantreno



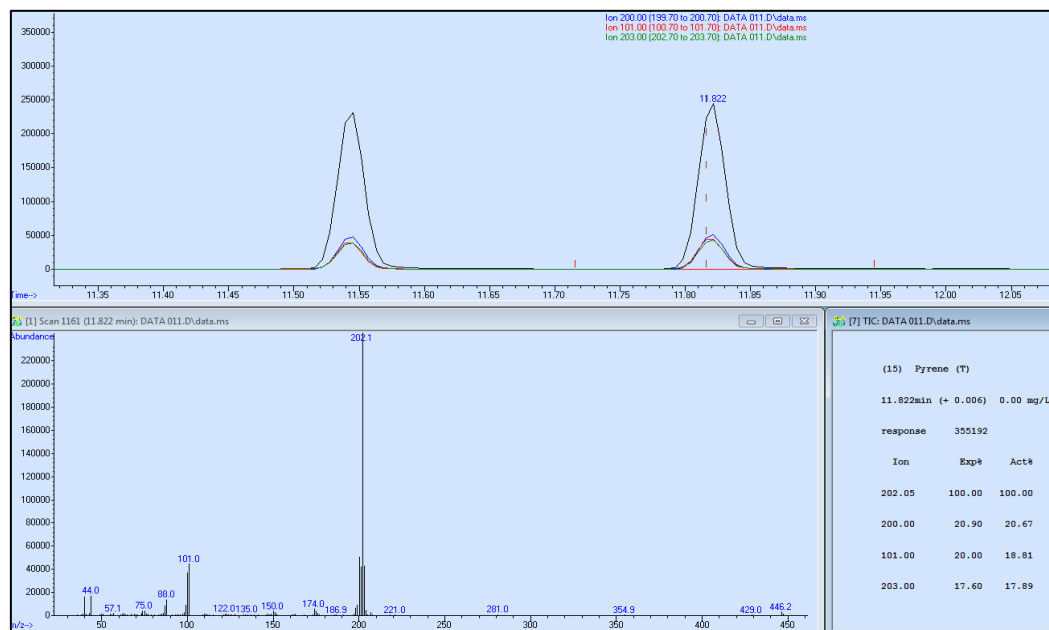
Antraceno



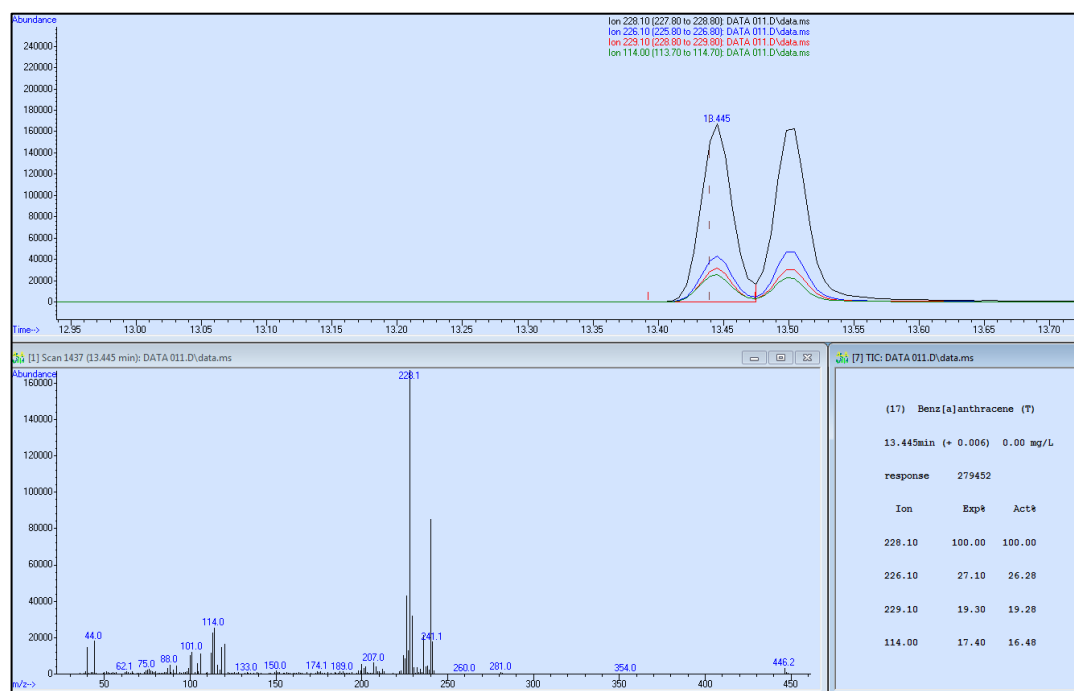
Fluoranteno



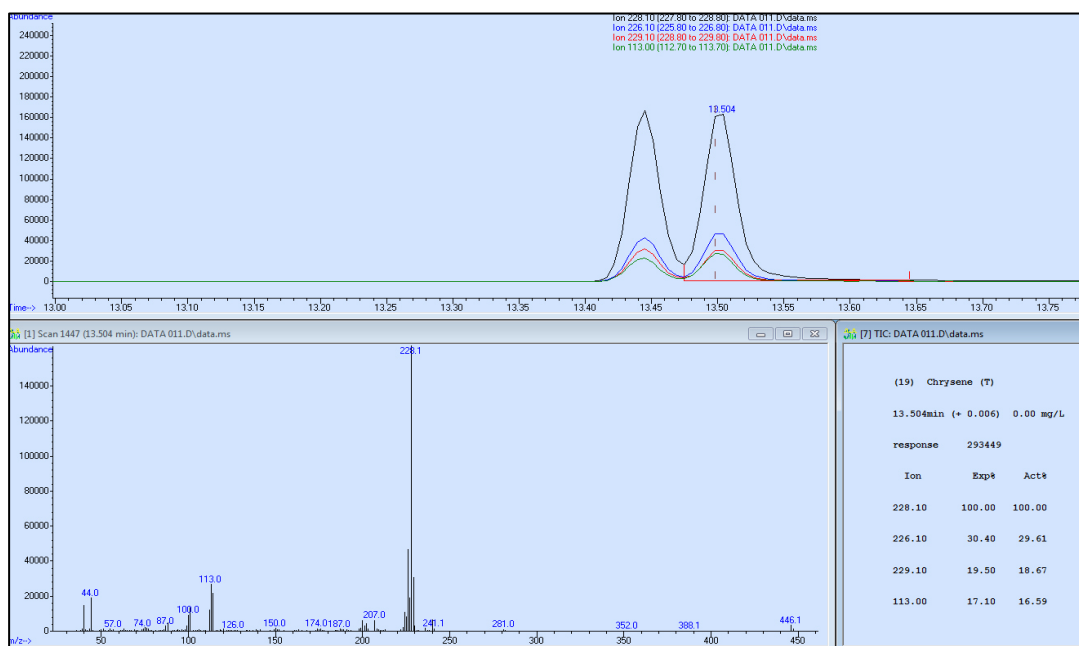
Pireno



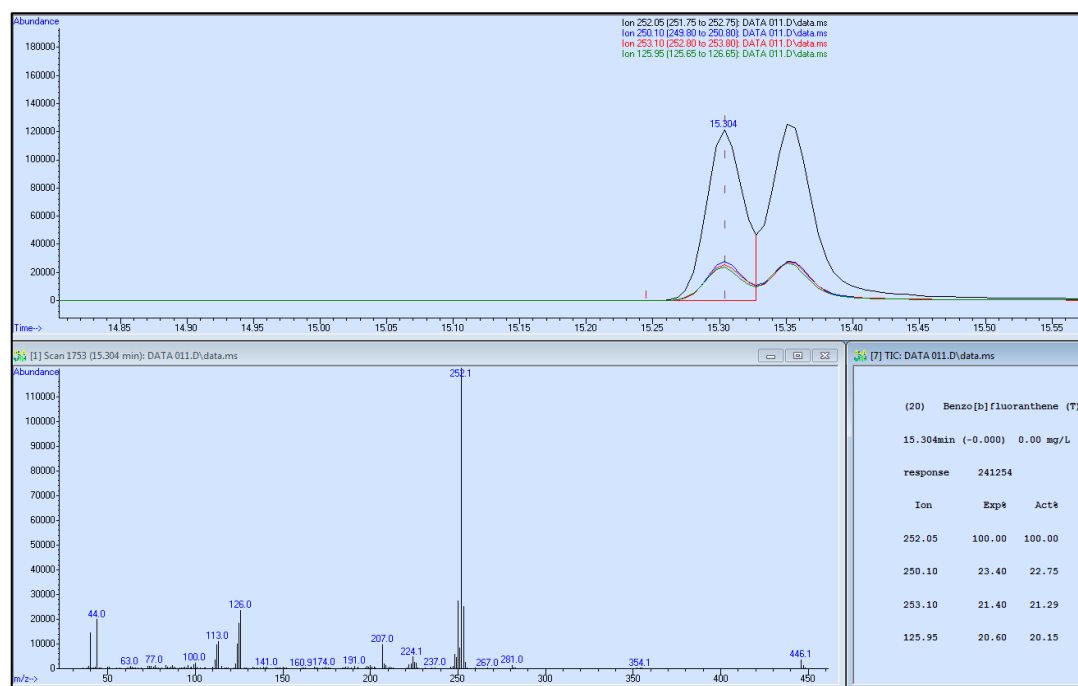
Benzo(a) antraceno



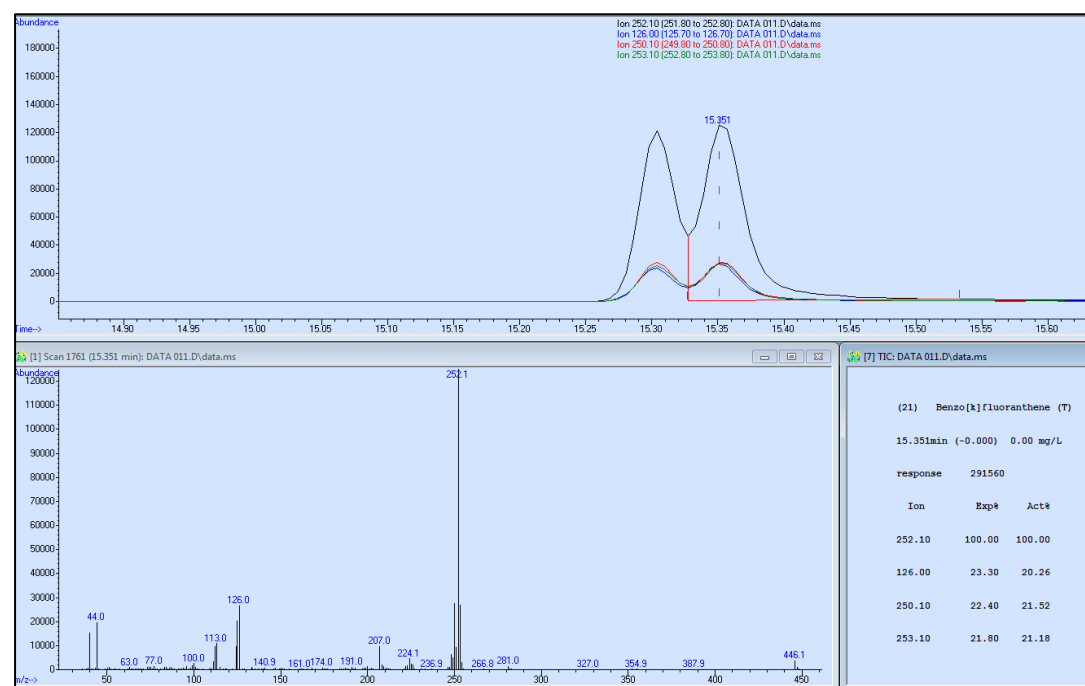
Criseno



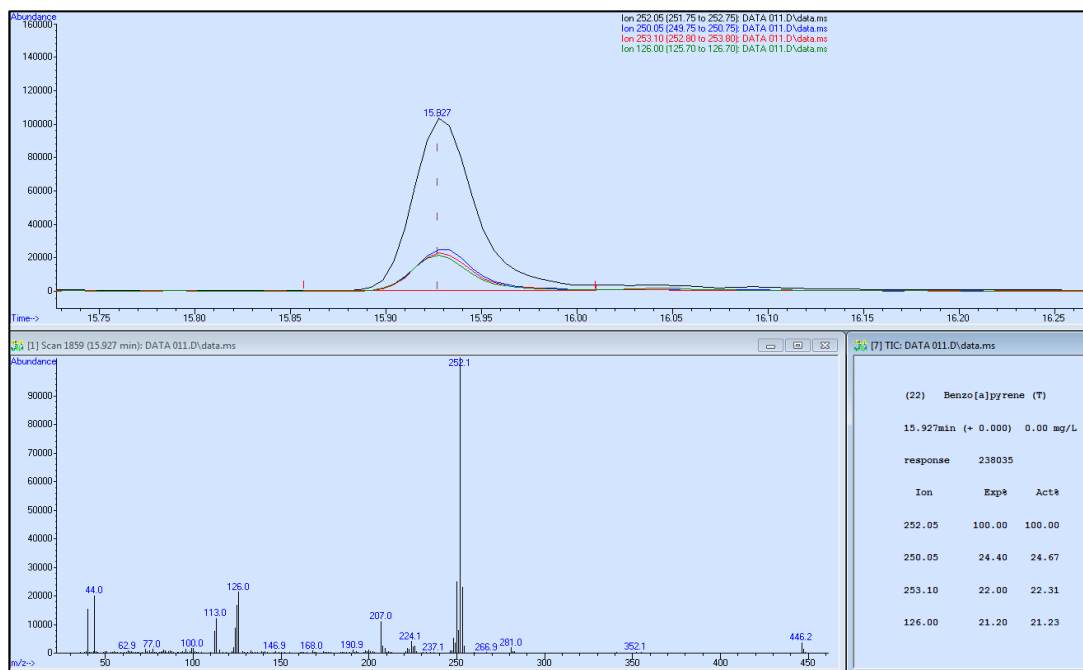
Benzo(b) fluoranteno



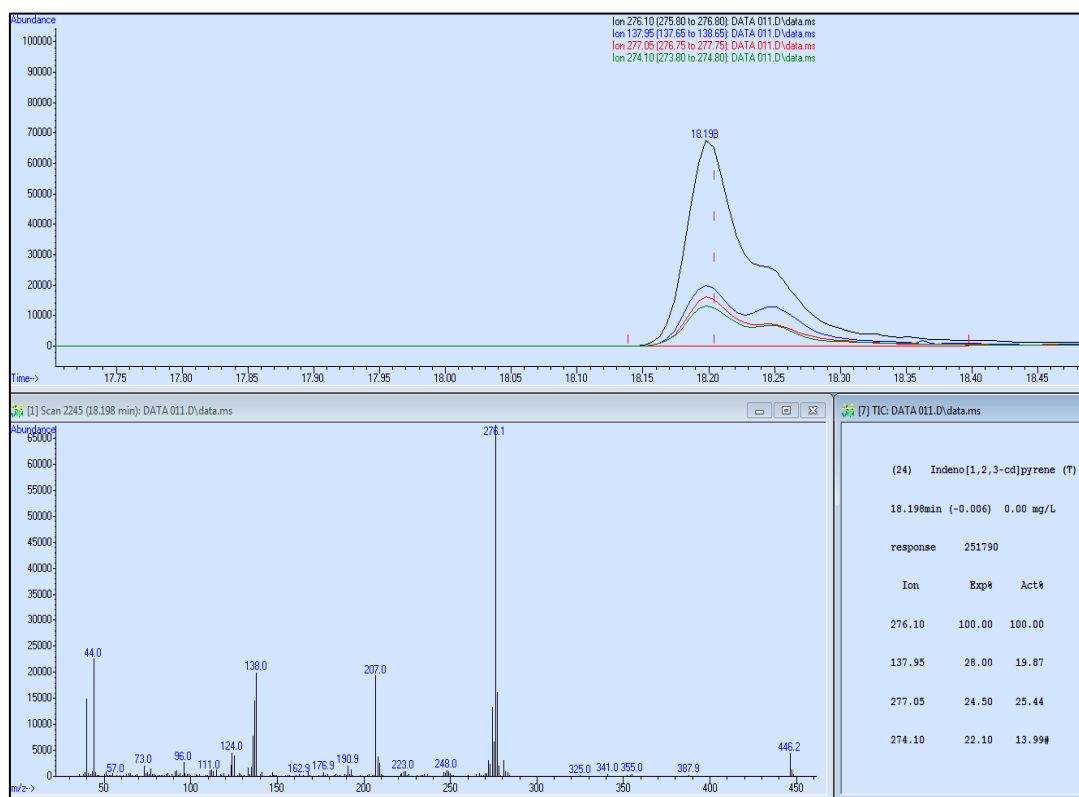
Benzo(k) fluoranteno



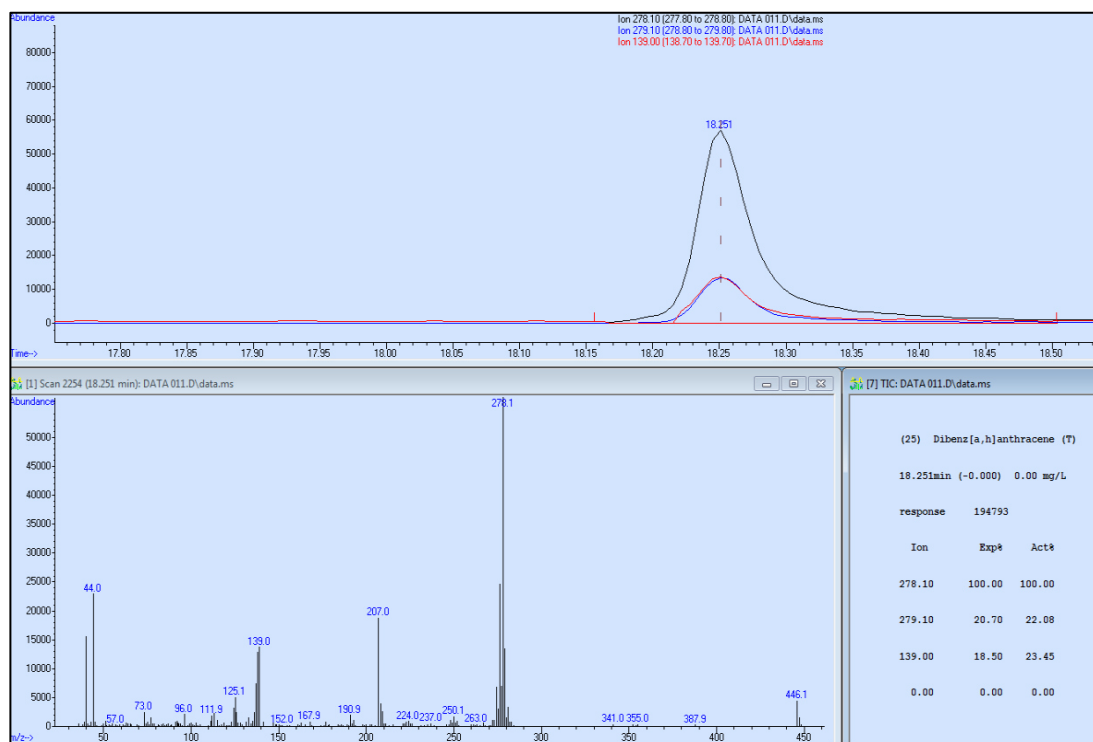
Benzo(a) pireno



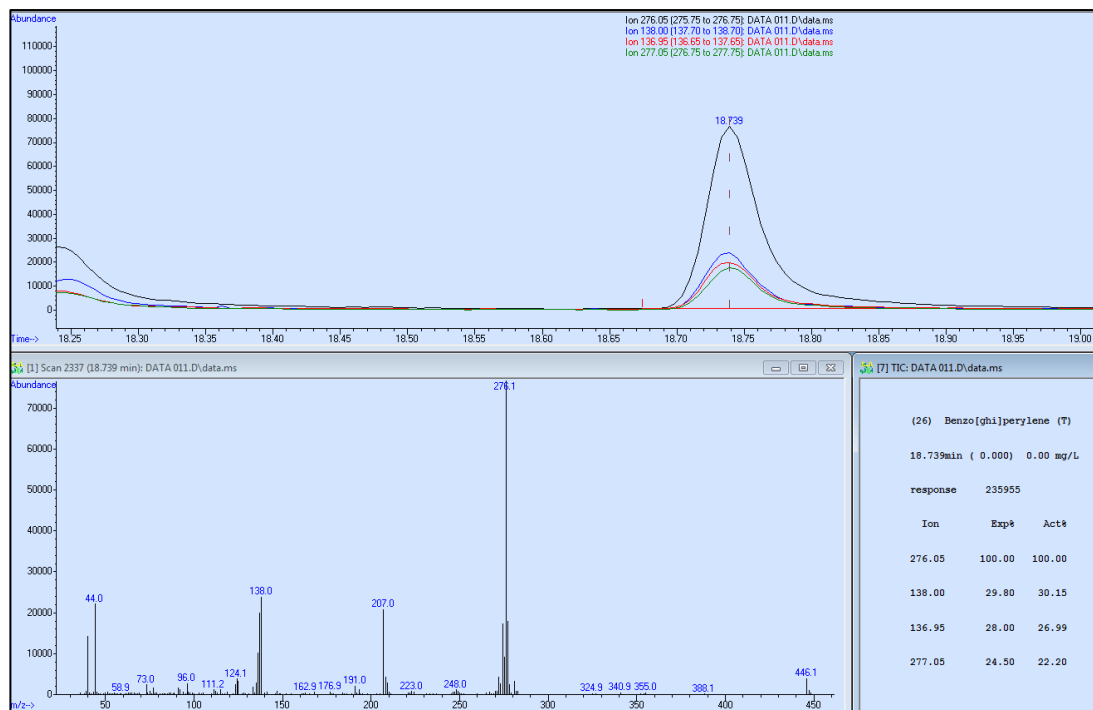
Indeno(1,2,3-cd) pireno



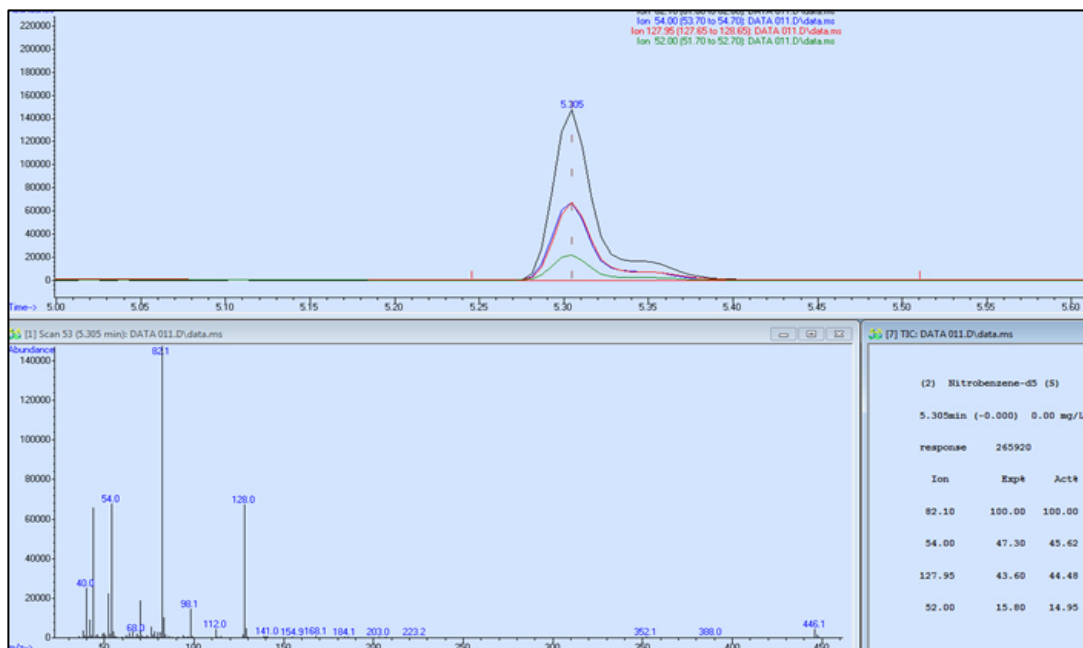
Dibenzo (a,h) antraceno



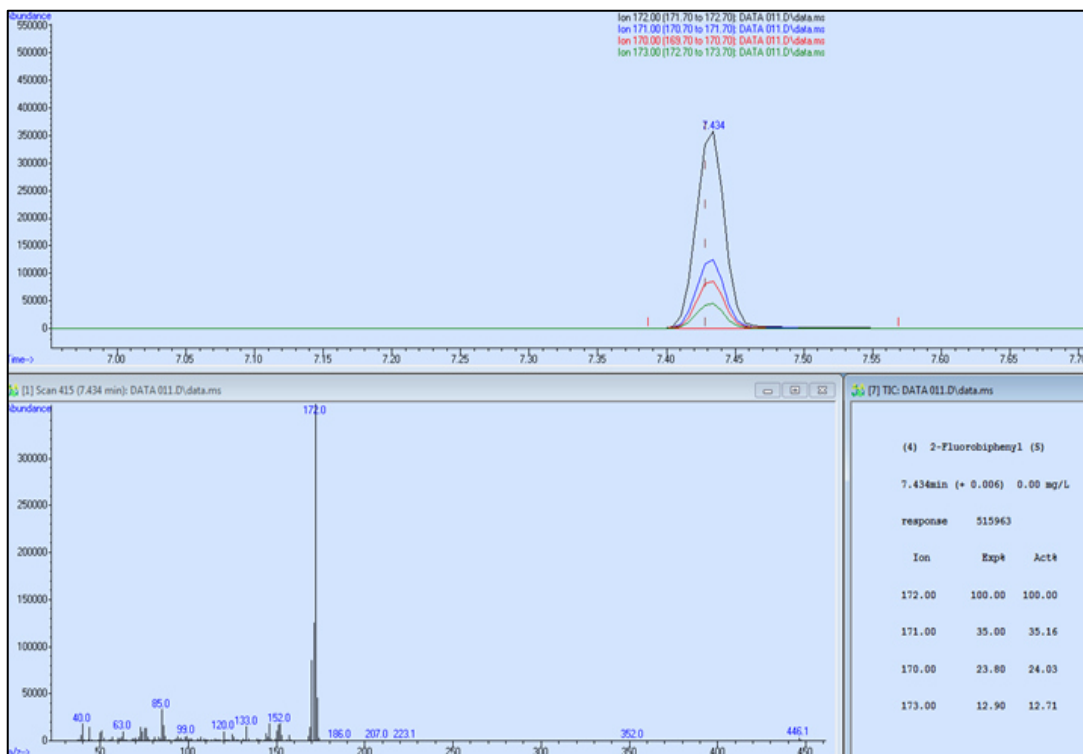
Benzo(g,h,i) perileno



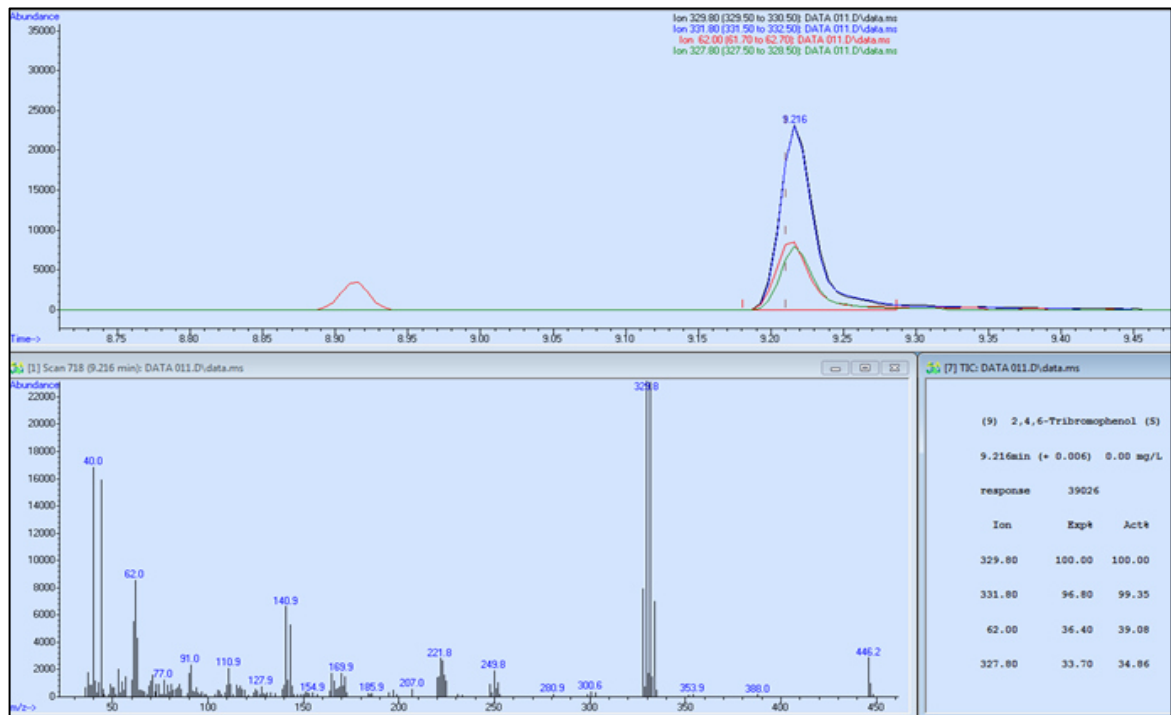
Surrogados: Nitrobenceno d5



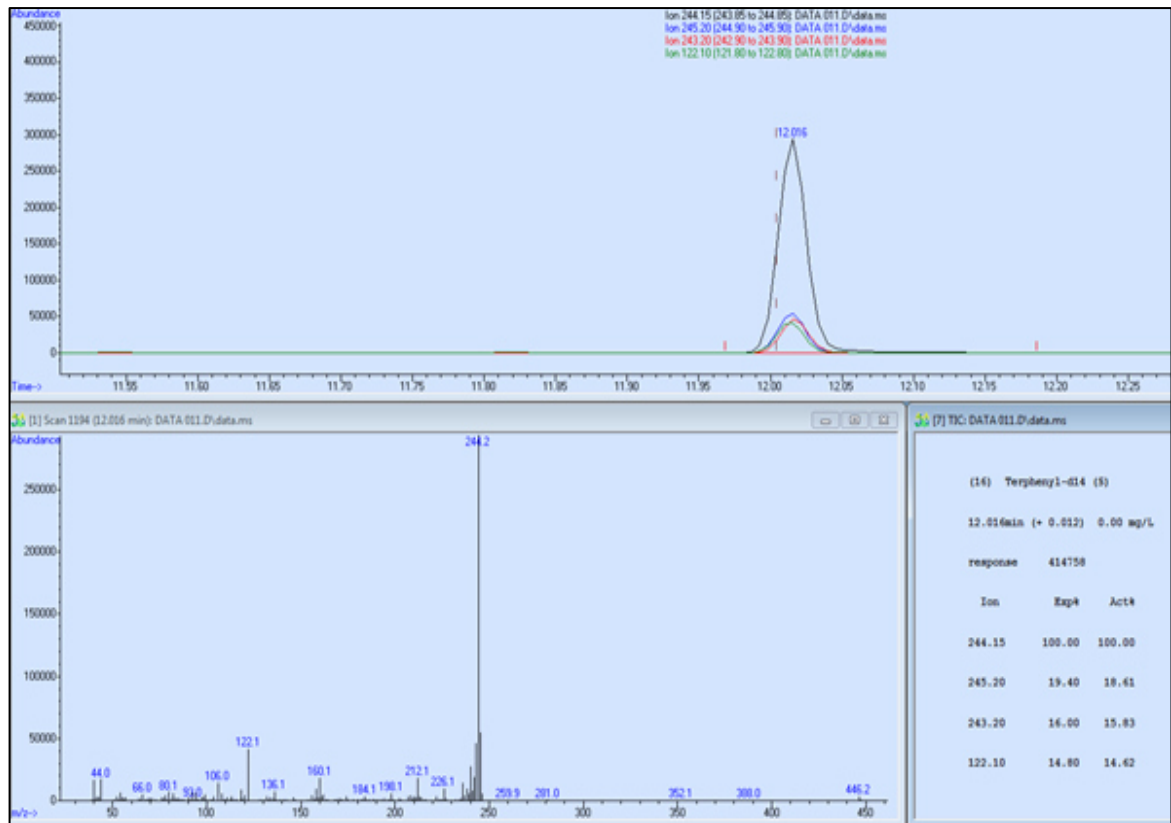
2-Fluorobifenilo



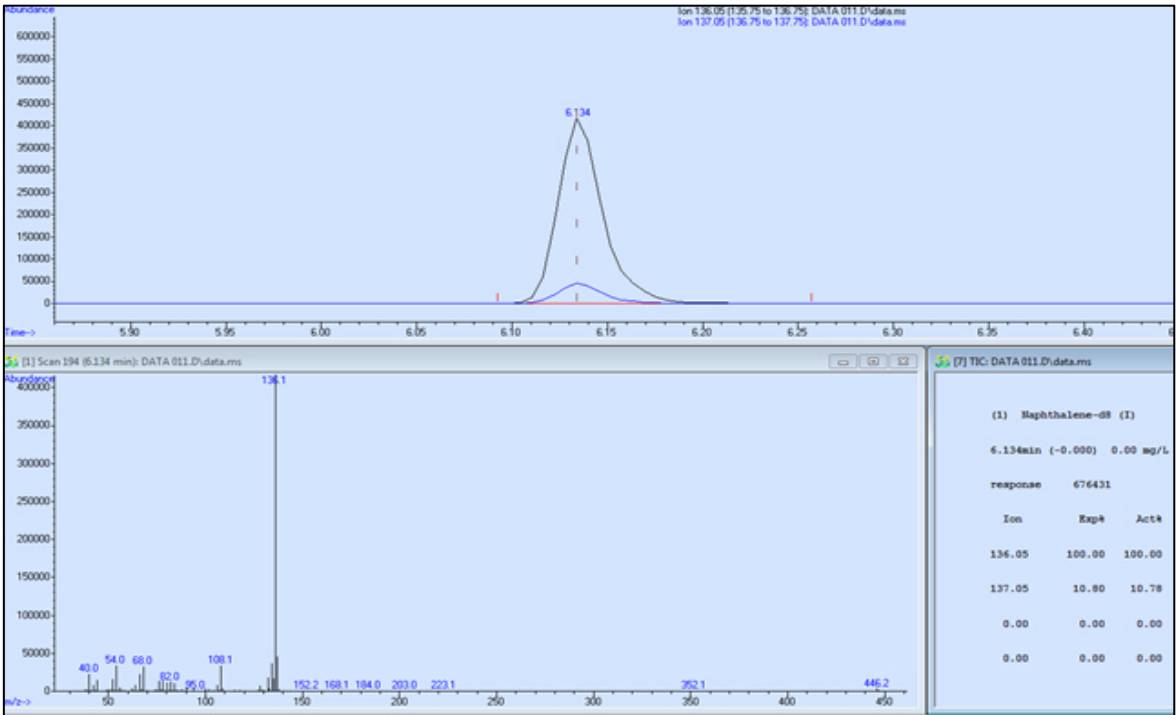
Tribromofenol. 2,4,6



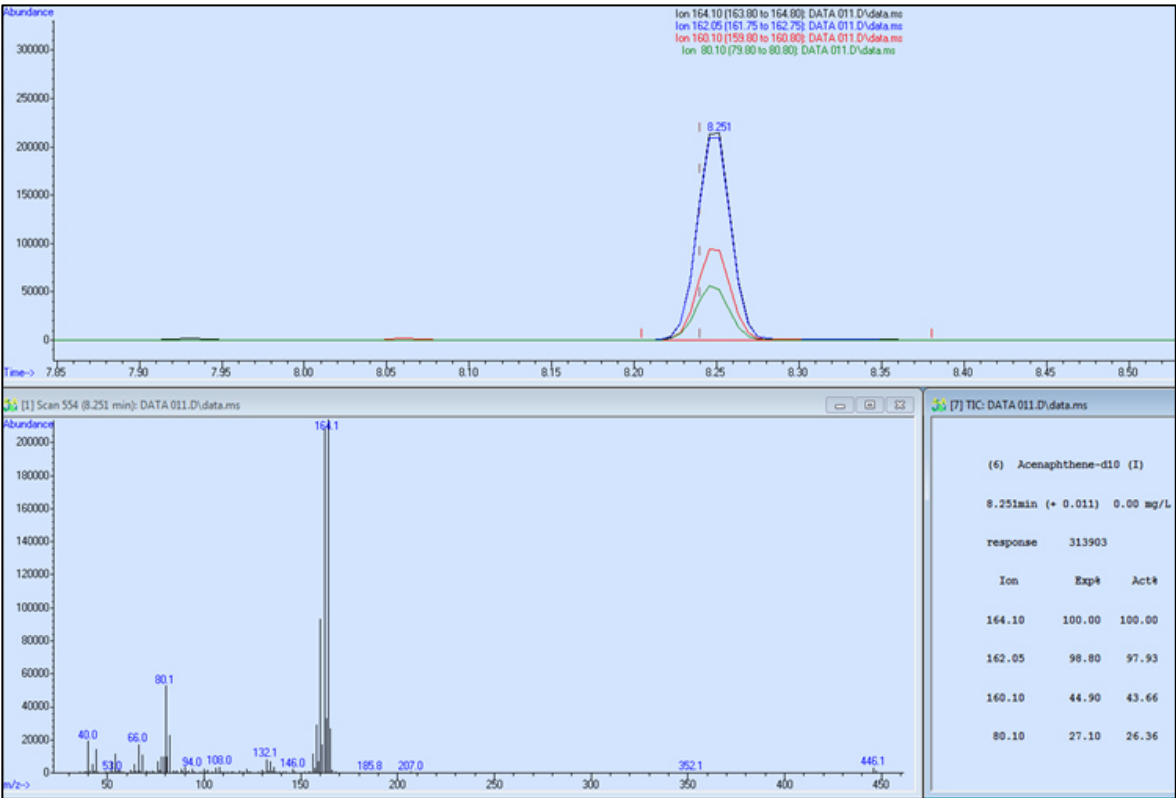
p- Terfenilo d14



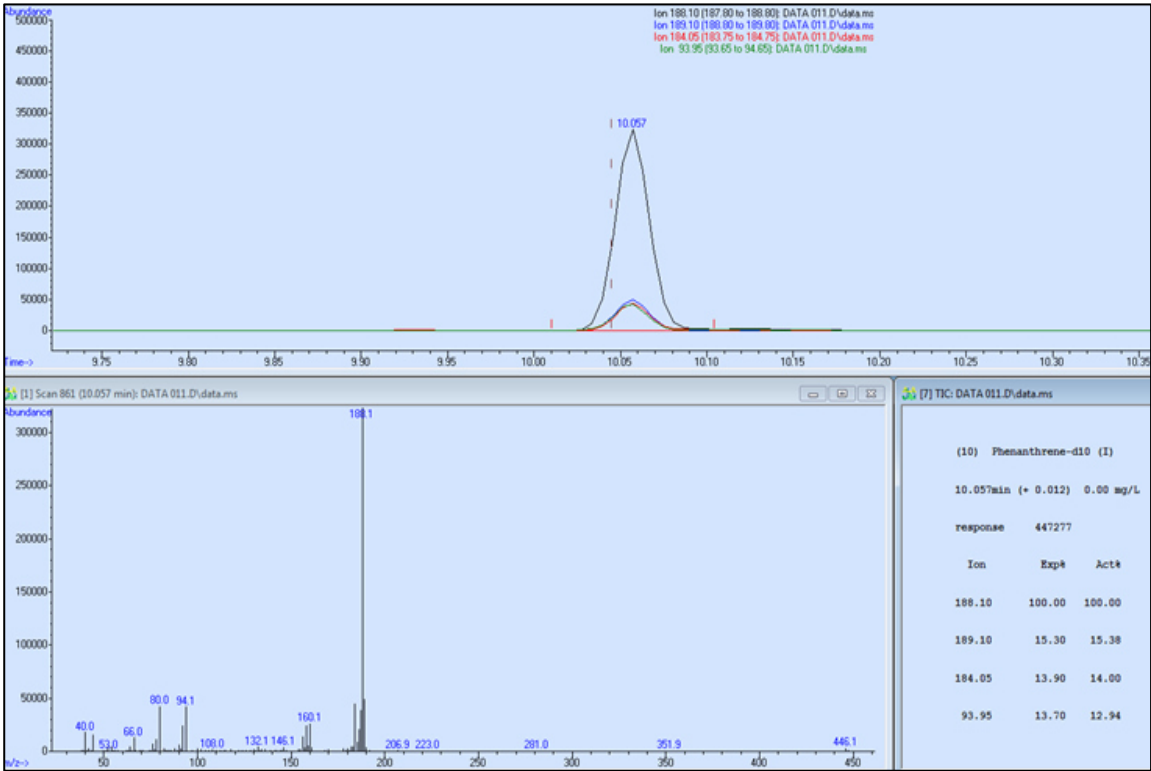
Estándar Interno:
Naftaleno d8



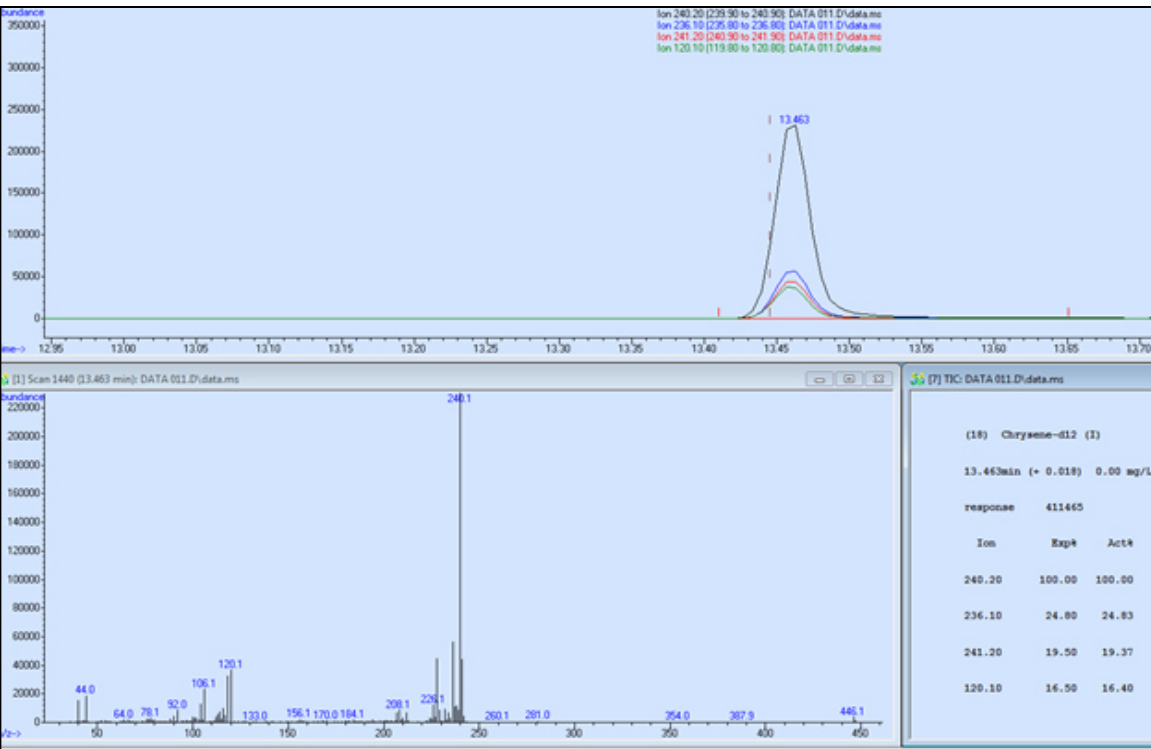
Acenafteno d10



Fenantreno d10



Criseno d12



Perileno d12

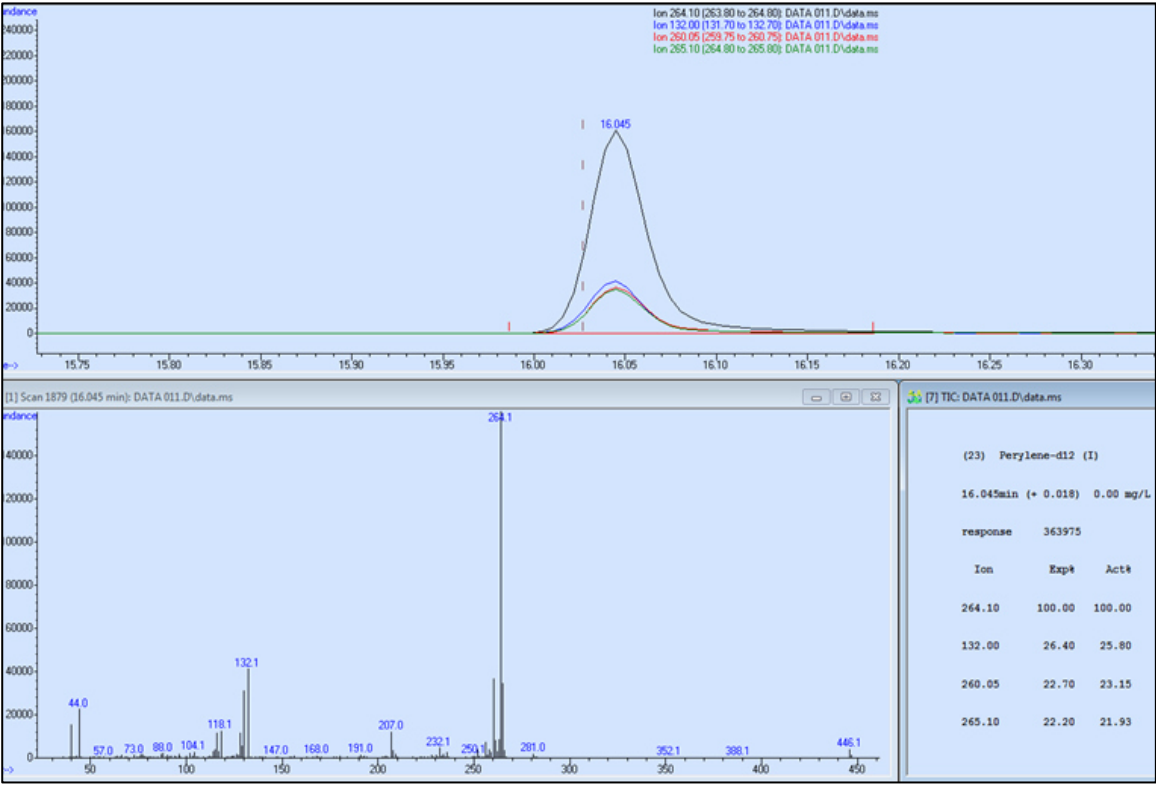


Fig. 5.4 Identificación de cada analito que constituyen los PAHs, surrogados y estándares internos utilizados en la metodología EPA 8270D.

Fuente: Elaboración propia

La información consolidada de los compuestos se presenta en la tabla 5.2:

Tabla 5.2 Orden de elución de los compuestos indicando los tiempos de retención y sus iones

Orden de Salida del Pico	Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Iones de Cuantificación (m/z)	
			Ion Principal	Iones Secundarios
1	Nitrobenceno (Surr)	5.305	82	54; 128
2	Naftaleno-D8 (I.S)	6.134	136	108; 137
3	Naftaleno	6.157	128	129; 127
4	2-Fluorobifenilo (Surr)	7.434	172	171; 170
5	Acenaftileno	8.075	152	153; 151
6	Acenafteno-D10 (I.S)	8.251	162	164; 160
7	Acenafteno	8.287	153	154; 152
8	Fluoreno	8.916	166	165; 167
9	2,4,6-Tribromofenol (Surr)	9.216	330	332; 62
10	Fenantreno-D10 (I.S)	10.057	188	189; 80
11	Fenantreno	10.087	178	176; 179
12	Antraceno	10.145	178	179; 176
13	Fluoranteno	11.545	202	200; 203
14	Pireno	11.822	202	203; 200
15	p-Terfenilo-D14 (Surr)	12.016	244	243; 245
16	Benzo(a)antraceno	13.445	228	226; 229
17	Criseno-D12 (I.S)	13.463	240	236; 241
18	Criseno	13.504	228	226; 229
19	Benzo(b)fluoranteno	15.304	253	252; 250
20	Benzo(k)fluoranteno	15.351	252	253; 250
21	Benzo(a)pireno	15.927	252	253; 250
22	Perileno-D12 (I.S)	16.045	264	260; 265
23	Indeno(1,2,3-cd)pireno	18.198	276	277; 274
24	Dibenzo(a,h)antraceno	18.251	278	279; 276
25	Benzo(g,h,i)perileno	18.739	276	277; 138

Fuente: Elaboración propia

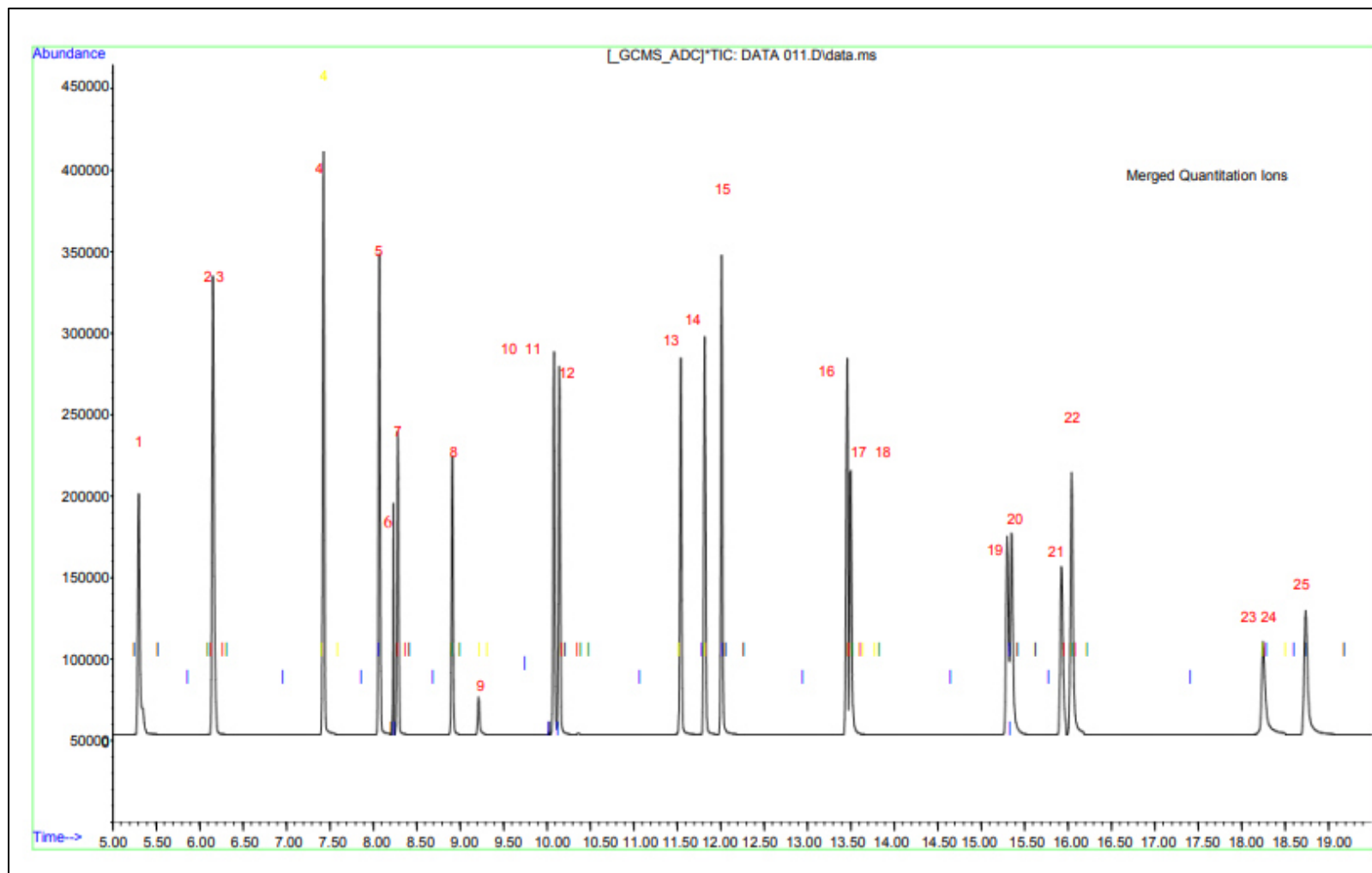


Fig. 5.5 Cromatograma del estándar de PAHs (La leyenda se encuentra en la tabla 5.2
Fuente: Elaboración Propia

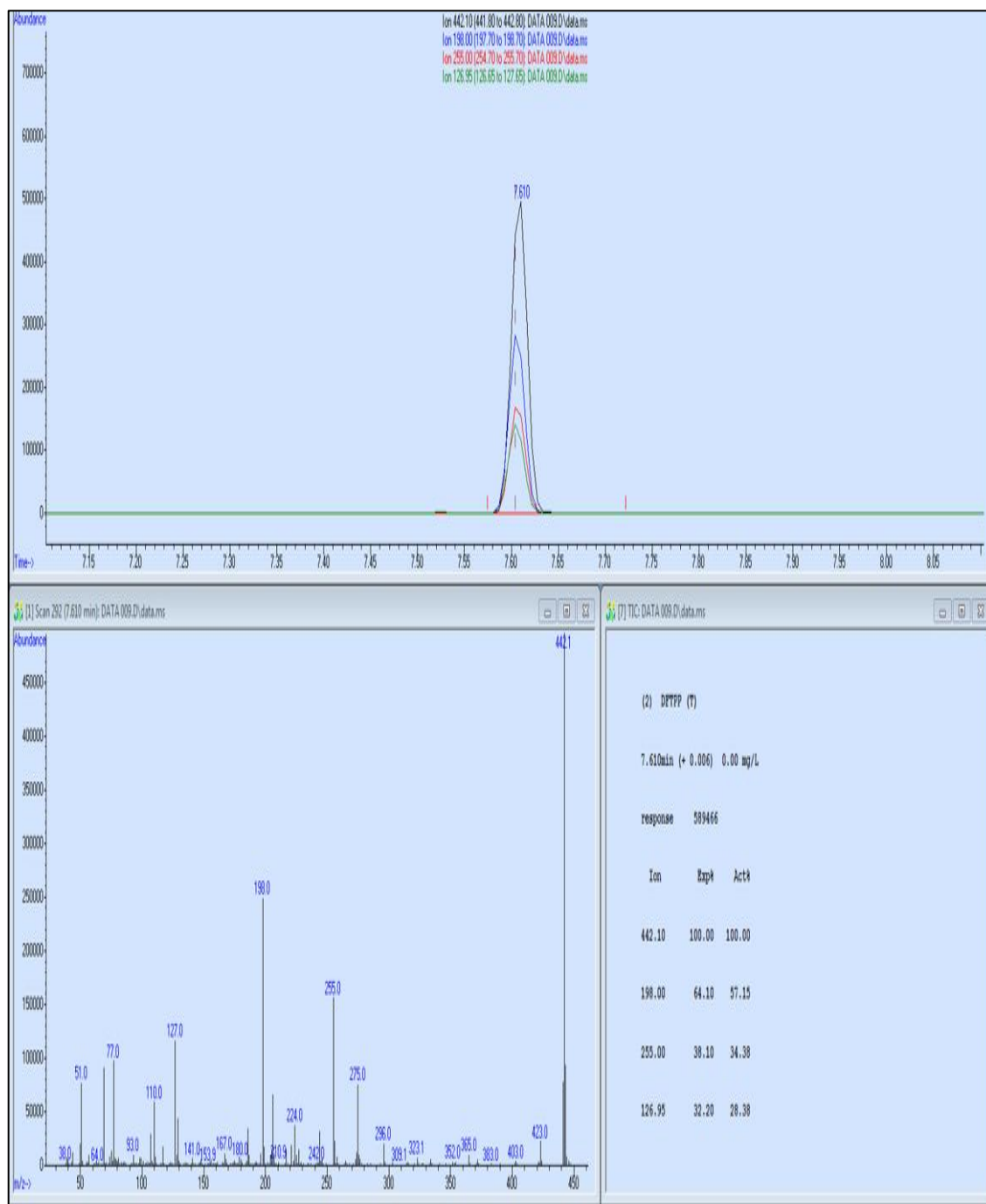


Fig. 5.6 Pico correspondiente a la Decafluorotrifetilfosfina (DFTPP)
Fuente: Elaboración propia

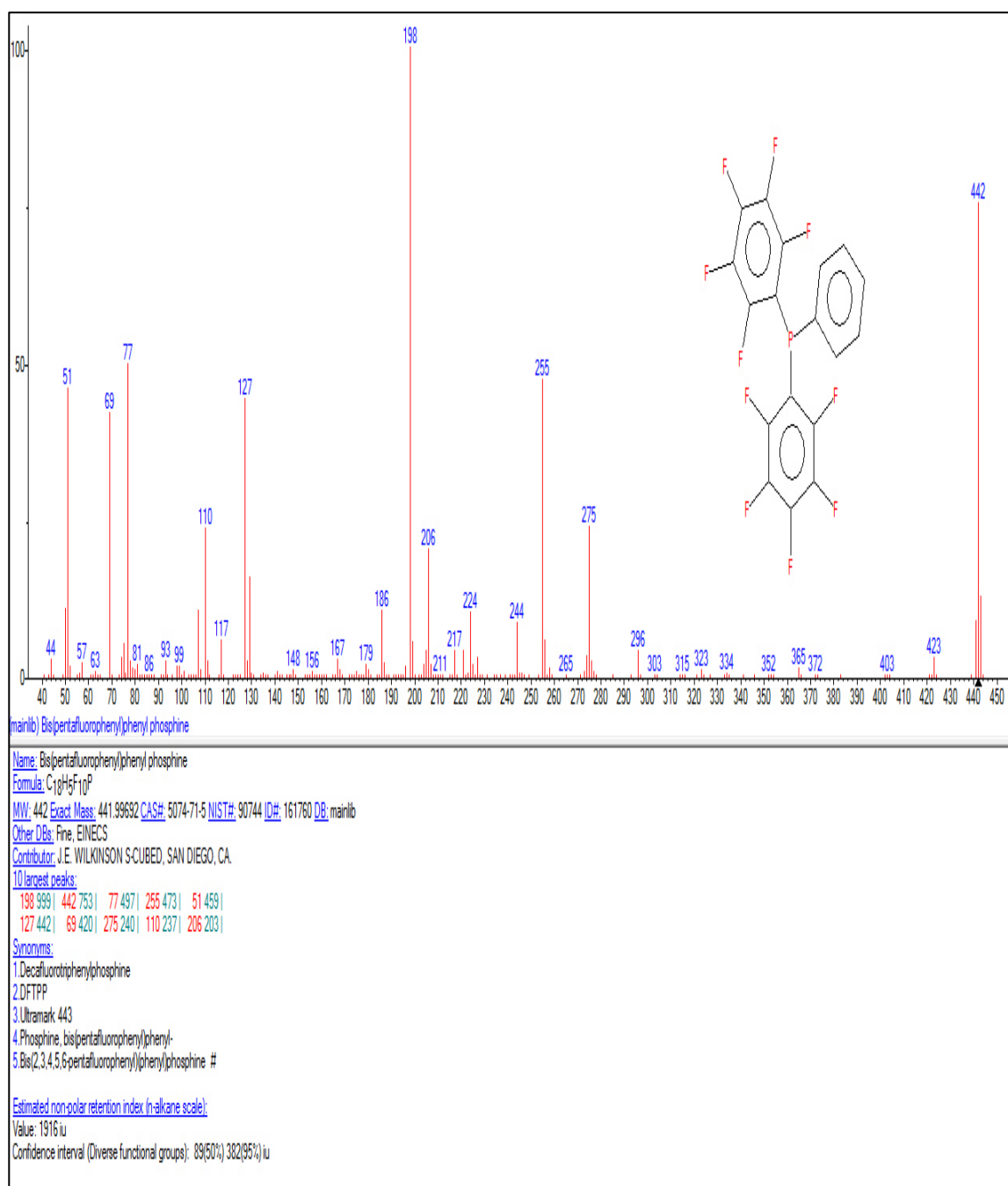


Fig. 5.7 Identificación de la Decafluorotriphenilfosfina (DFTPP) en la librería NIST
 Fuente: Elaboración propia.

Las condiciones establecidas para el control con DFTPP (y los demás compuestos que el método asocia con este compuesto para hacer el control de la degradación del puerto de inyección y de la columna cromatográfica), se muestran en la Tabla 5.3 y en las figuras 5.7 y 5.8.

Tabla 5.3 Componentes de control del Hardware establecido por la metodología EPA 8270

Orden de Salida del Pico	Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Iones de Cuantificación (m/z)	
			Ion Principal	Iones Secundarios
1	Pentaclorofenol	7.257	82	54; 128
2	DFTPP	7.610	136	108; 137
3	Bencidina	8.528	128	129; 127
4	4,4-DDT	9.216	276	277; 138

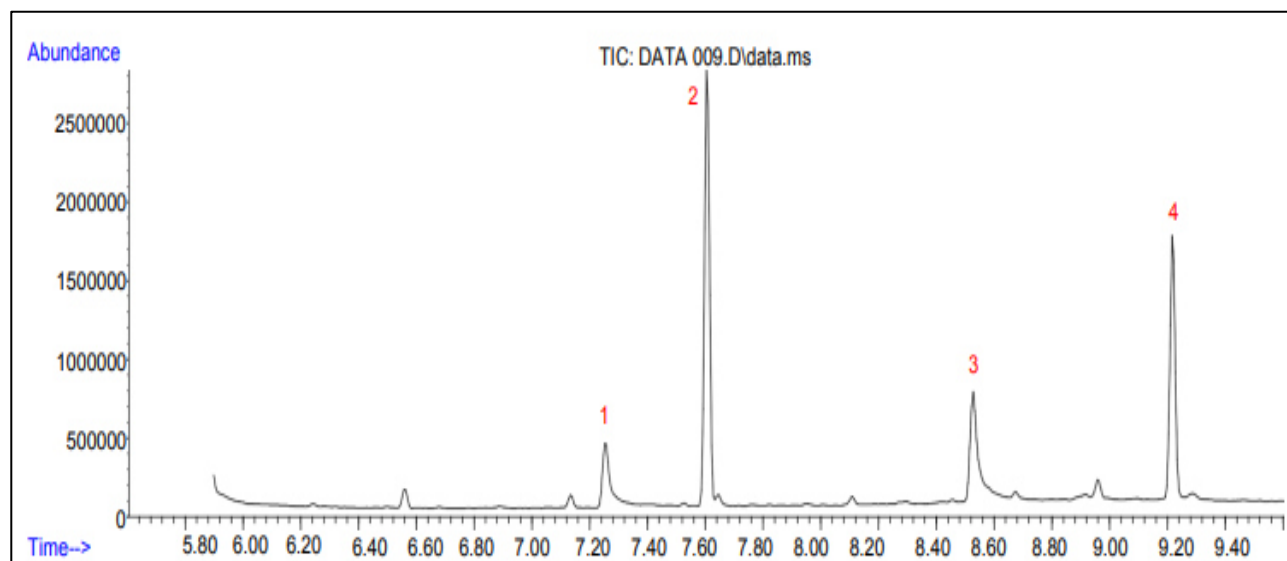


Fig. 5.8 Cromatogramas del estándar de los componentes que establece el control del hardware según la metodología EPA 8270D
(La leyenda se encuentra en la tabla 5.3)

Fuente: Elaboración propia

Luego de establecidas las condiciones cromatográficas del método, su implementación se realiza mediante la determinación de los siguientes parámetros de aseguramiento de la calidad del método:

5.4 Límite de detección del método

Establecido el límite de detección instrumental, para la determinación del límite de detección del método de cada analito se debe conocer la concentración que se debe adicionar al agua exenta de orgánicos. Para ello se realizan siete repeticiones de dicha concentración, lo cual nos permite calcular la desviación estándar correspondiente y por ende, el límite de detección del método para cada analito.

5.5 Límite de cuantificación del método

Una vez determinado el límite de detección se procede a calcular el límite de cuantificación de los analitos respectivos.

Para la elaboración de la curva de calibración los reactivos utilizados fueron certificados.

Nombre de reactivos	Concentración (mg/L) Pureza (%)	Marca	Lote
PAHS Mix	2000 ppm	AccuStandard	213091001-01
Metodo 8270-Surrogado Estandar	4000 ppm	AccuStandard	213041331
Standard Interno	4000 ppm	AccuStandard	214071161
Diclorometano	99.0%	TEDIA	13110193

Las concentraciones finales de los PAHs, Tabla 5.4, han sido determinadas diluyendo cada alícuota con diclorometano. La concentración que se observa es para cada analito y surrogado estudiado.

Tabla 5.4 Concentraciones finales de los PAHs

Solución INTERMEDIA PAHs y Surrogado(mg/L)	Alícuota (μ L)	Surrogado (μ L)	V CH ₂ CL ₂ (μ L)	STD interno (μ L)	Volumen final (μ L)	Concentración Final PAHs (mg/L)
16	3	3	985	10	1000	0.04
16	5	5	980	10	1000	0.08
16	10	10	970	10	1000	0.16
16	25	25	940	10	1000	0.40
16	50	50	890	10	1000	0.80
16	75	75	840	10	1000	1.20
16	100	100	790	10	1000	1.60

Fuente: Elaboración propia

5.6 Precisión, veracidad

Para determinar la precisión y veracidad se procede a analizar muestras provenientes de agua de uso y consumo humano, agua natural y agua residual en series 10 muestras por cada uno de los 3 analistas fortificando esta muestra con estándar de PAHs y el surrogado EPA 8270 en las siguientes concentraciones: 0.00016; 0.00080 y 0.00700 mg/L. Proceder de acuerdo al método de procesamiento líquido-líquido. En caso de presentar coloración el extracto obtenido realizar la limpieza del mismo. Llevar a volumen de concentrado de 2 mL (en caso del agua residual, llevar a 5 mL). Agregar el estándar interno antes de proceder a enviar la muestra a correr en el GC-MS.

5.7 Rango del Trabajo del Método

Para determinar el rango lineal del método se procede a analizar un compósito (una mezcla de los grupos de agua que han sido considerados en la implementación del método), en series de 10 muestras para cada uno de los tres analistas que están participando del proceso de la implementación del método. Estas muestras se han fortificado con estándar de PAHs y el surrogado EPA 8270 en la concentración de 0.00800 mg/L, que equivale al punto máximo de la curva. Se procede a la extracción, limpieza del extracto y concentración del mismo de acuerdo a la metodología anteriormente descrita. Llevar a volumen de concentrado de 5 mL.

Agregar el estándar interno antes de proceder a enviar la muestra a correr en el GC-MS.

5.8 Incertidumbre

Las muestras analizadas para determinar la precisión y veracidad del método a implementar serán utilizadas para determinar la precisión como parámetro que contribuye en la incertidumbre combinada del método, antes de determinar la incertidumbre expandida del mismo.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Control del método EPA 8270D ¹³

El método EPA 8270D establece el control de la parte física del sistema GC-MS (hardware) en base a 4 componentes: DFTPP, Pentaclorofenol, Bencidina y 4,4-DDT.

6.2 Control del detector (DFTPP)

Tal y como lo establece el método EPA 8270D, se corrieron los controles del DFTPP. Los resultados obtenidos, se muestran a continuación en la tabla 6.1 (se toma como referencia 1 de los controles realizados para el proceso de implementación del método):

Tabla 6.1 Resultados obtenidos para el control del DFTPP

Masa (m/z)	Criterios de Abundancia Relativa	Resultado (%)	Resultado (Pasó/Falló)
51	10-80% Respecto a la masa 198	35.2	Pasó
68	0-2% Respecto de la Masa 69	1.4	Pasó
69	0-100% Respecto de la Masa 198	41.3	Pasó
70	0-2% Respecto de la Masa 69	0.5	Pasó
127	10-80% Respecto de la Masa 198	50.0	Pasó
197	0-2% Respecto de la Masa 198	0	Pasó
198	Pico Base	100	Pasó
199	5-9% Respecto de la Masa 198	7.1	Pasó
275	10-60% Respecto de la Masa 198	28.2	Pasó
365	1-100% Respecto de la Masa 198	3.3	Pasó
441	0-24% Respecto de la Masa 442	21.1	Pasó
442	50-100% Respecto de la Masa 198	61.6	Pasó
443	15-24% Respecto de la Masa 69	19.2	Pasó

Fuente: Elaboración propia

Control del Factor Cola para el control de la Columna Cromatográfica

Los compuestos que se utilizan para este control son el Pentaclorofenol y la Bencidina. Los resultados se muestran en la tabla 6.2:

Tabla 6.2 Resultados obtenidos para el control del Factor Cola

Compuesto	Rango de Aceptación Tailing	Resultado	Resultado (Pasó/Falló)
Pentaclorofenol	0-2	1.53	Pasó
Bencidina	0-2	1.69	Pasó

Fuente: Elaboración propia

Para el caso del Pentaclorofenol, se procede a realizar el cálculo mediante los siguientes pasos: Tomamos como base la siguiente figura 4.1.

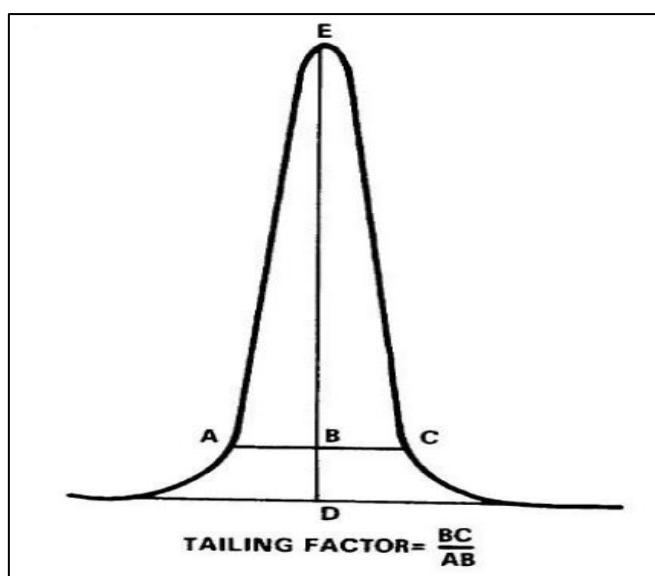


Figura 4.1 Cálculo Tailing Factor

Fuente: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (2007)

Para ello contamos con los siguientes datos del pico mencionado:

Altura del pico (DE)= 25 mm

10% altura del pico (BD)= 2.5 mm

AC (se traza la línea alrededor de BD) = 5.2 mm

Medida AB= 2.06 mm

Medida BC= 3.15 mm

Con los datos que tenemos procedemos a hacer el cálculo siguiente:

$$\text{Factor Cola} = \frac{3,15 \text{ mm}}{2,06 \text{ mm}} = 1,53$$

Al ser el resultado menor a 2 se cumple con lo que se establece en el método de ensayo.

“Este cálculo se ha realizado con fines didácticos porque el software del equipo realiza este cálculo directamente”.

Control de la degradación del Puerto de Inyección:^{13,31}

Se utiliza para ello el 4,4-DDT. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Resultados obtenidos para el control de la degradación del Puerto de Inyección

Compuesto	Rango de Aceptación Degradación	Resultado	Resultado (Pasó/Falló)
4,4'-DDT	0-20%	8.73%	Pasó

Fuente: Elaboración propia.

El cálculo de este resultado se realizó mediante la fórmula establecida en el método EPA 8081B.³¹

9.3.3.1 Calculate percent breakdown as follows:

$$\% \text{ breakdown of DDT} = \frac{\text{sum of degradation peak areas (DDD + DDE)}}{\text{sum of all peak areas (DDT + DDE + DDD)}} \times 100$$

Dónde:

Área DDT= 9363475 (Área del pico del compuesto principal)

Área DDD= 895619 (Área de pico degradado)

Área DDE= 0 (Área de pico degradado)

Aplicando la fórmula, se obtiene el siguiente resultado:

$$\% \text{Degradación del DDT} = \frac{895619}{(895619 + 9363475)} \times 100 =$$

$$\% \text{Degradación del DDT} = \frac{895619}{10259094} \times 100 = 8,73$$

(Este valor es menor al 20% que establece el método por lo tanto, cumple con el criterio establecido del método en mención).

“Este cálculo se ha realizado con fines didácticos porque el software del equipo realiza este cálculo directamente”.

Según lo visto en las tablas, los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango establecido por el método (valores aceptables) por lo que tanto el detector de masas, el puerto de inyección y la columna cromatográfica se encuentran en óptimas condiciones para la implementación del método EPA 8270 D y ser aplicado para el análisis de PAHs en aguas.

6.3 Tratamiento estadístico de la implementación del método

El tratamiento estadístico expuesto en el presente trabajo monográfico es para el analito Naftaleno, de manera similar se ha hecho el tratamiento a los demás analitos que comprenden los PAHs en aguas, metodología que fue implementada. Para la implementación se determinan los siguientes parámetros:

6.3.1. Límites de detección y cuantificación

Los reactivos e insumos utilizados para la determinación del límite de detección y cuantificación fueron los siguientes (Tabla 6.4).

Tabla 6.4 Estándares, reactivos y soluciones utilizados para determinar el LDM-LCM de los PAHs

Estándar, Reactivo y/o Solución	Concentración (mg/L) Pureza (%)	Marca	Lote
Estándar Control PAH'S	2000 ppm	AccuStandard	214011262
Estándar Calibración PAH'S	2000 ppm	AccuStandard	213091001
Method 8270 (surrog PAH'S)	4000 ppm	AccuStandard	213041331
Estándar Interno 8270	4000 ppm	AccuStandard	214071161
Diclorometano grado HPLC	99.0%	TEDIA	13110193

Elaboración propia

6.3.2. Límite de Detección del Método

Para esta determinación 3 analistas prepararon independientemente 7 muestras de agua tipo II ASTM fortificadas con 0.00008 mg/L de PAHs. Los resultados se muestran a continuación (Tabla 6.5).

Tabla 6.5 Concentraciones obtenidas por los 3 analistas para la determinación del LDM-LCM para los PAHs (Naftaleno)

Fecha	10/18/2016	10/19/2016	10/20/2016
Nombre / Código	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
Bk-M	0.000	0.000	0.000
Nº 1	0.00008	0.00009	0.00009
Nº 2	0.00009	0.00008	0.00009
Nº 3	0.00008	0.00009	0.00007
Nº 4	0.00009	0.00007	0.00007
Nº 5	0.00007	0.00007	0.00009
Nº 6	0.00009	0.00009	0.00008
Nº 7	0.00007	0.00007	0.00007

Fuente: **Elaboración propia**

Posterior a ello se realiza la prueba de normalidad de Anderson Darling para ver si los datos presentan o no distribución normal, bajo los siguientes supuestos:

Hipótesis Nula (Ho): El conjunto de muestras presenta una distribución normal.

Hipótesis Alterna (Ha): El conjunto de datos no presentan una distribución normal.

Regla de Decisión: Se acepta Ho si el valor de p es mayor a 0,05; que corresponde al nivel de confianza del 95%.

A continuación, en la figura 6.1 se presenta la evaluación realizada a los datos obtenidos:

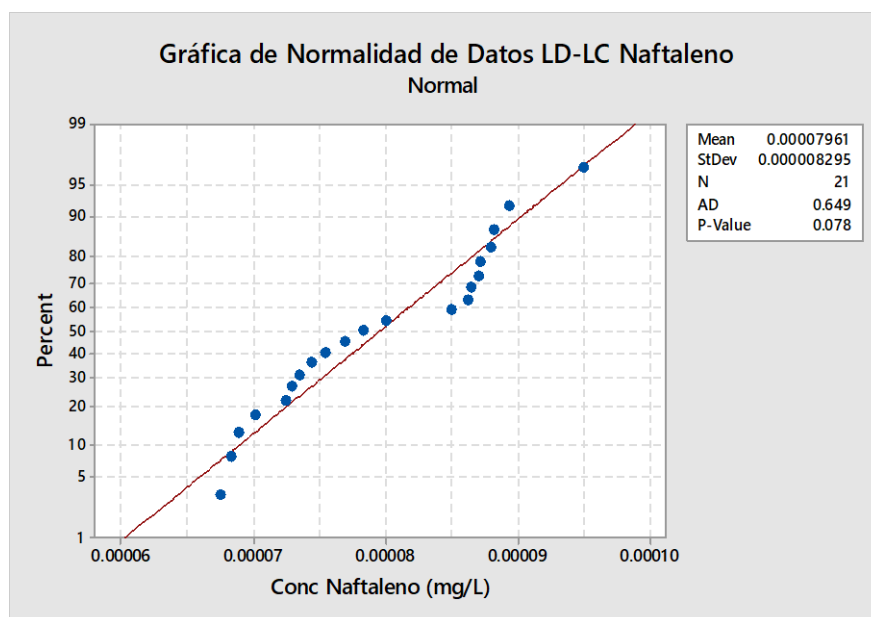


Fig. 6.1 Determinación de la Normalidad para los datos obtenidos por los 3 analistas en el LDM-LCM de los PAHs (Naftaleno)

Fuente: Elaboración propia

Se puede observar del gráfico que el p-value es 0.078 que es mayor a 0.05 por lo que se acepta la hipótesis nula, y como consecuencia de ello los datos presentan distribución normal. Como consecuencia de ello trabajaremos con los promedios.

Entonces, obtenemos los promedios y las desviaciones estándar (Tabla 6.6).

Tabla 6.6 Variables estadísticas usadas para la determinación del LDM-LCM de los PAHs (Naftaleno)

Promedio (Prom.)	0.00008	0.00008	0.00008
Desviación Estándar (s)	0.000008	0.000010	0.000008
% RSD	10.4	12.3	10.0
LDM	0.00003	0.00003	0.00003

LDM	0.00003	mg/L
------------	----------------	------

**LIMITE DE
CUANTIFICACIÓN DEL
MÉTODO (LCM)**

LCM Estimado	0.00009	mg/L
---------------------	----------------	------

Fuente: Elaboración propia

Luego de ello, se ha procedido a determinar el LDM y LCM (al 99% de confianza, tal y como establece la bibliografía), mediante la siguiente expresión matemática:

$$\text{LDM} = 3.1427 \text{ (valor } t \text{ para el 99\% de confianza)} * 0.00000867 = 0.00003.$$

$$\text{LCM} = 10 * 0.00000867 = 0.00009$$

Finalmente procedemos a la evaluación de los límites obtenidos. Esto se muestra en la tabla inferior (Tabla 6.7).

Tabla 6.7 Verificación de los valores obtenidos para el LDM-LCM de los PAHs (Naftaleno)

LDM (mg/L)	0.00003
10 LDM (mg/L)	0.00027
Concentración Spike (mg/L)	0.00008
Spike Level (10 LDM > Spike)	Cumple
Spike Level (LDM < Spike)	Cumple
S/N Estimado (Promedio / desviación estándar)	9.15
S/N Estimado (Promedio / desviación estándar) < 10	Cumple

Fuente: Elaboración propia

Como los valores obtenidos cumplen con las condiciones establecidas, el LDM y LCM para el Naftaleno son los estimados.

6.3.3. Precisión

Antes de determinar la precisión, primero debemos ver si los datos obtenidos por los analistas son consistentes y si no presentan atipicidad. Para ello se procede a realizar las evaluaciones correspondientes.

1. Evaluación de Consistencia y Datos Atípicos ³²

Para evaluar la precisión del método se corrieron tres grupos de aguas: Agua de Uso y Consumo Humano, Agua Natural y Agua Residual, en tres niveles de concentración diferentes.

Para la evaluación se han realizado las siguientes determinaciones:

- **Datos para la determinación de la Precisión PAHs (Naftaleno)- NIVEL 01: Agua de Uso y Consumo Humano**

Las muestras fueron fortificadas con 0.00016 mg/L del estándar de PAHs (Naftaleno), los resultados obtenidos son los siguientes (tabla 6.8):

Tabla 6.8 Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para agua de uso y consumo humano

MUESTRA	MATRIZ	10/28/2016 Pedro Altamirano A1 (mg/L)	10/28/2016 Kevin Montoya A2 (mg/L)	10/28/2016 Jessica Miguel A3 (mg/L)
M1	Agua de Consumo	0.00014	0.00018	0.00018
M2	Agua de Consumo	0.00017	0.00015	0.00013
M3	Agua de Consumo	0.00015	0.00016	0.00018
M4	Agua de Consumo	0.00016	0.00014	0.00015
M5	Agua de Consumo	0.00016	0.00017	0.00014
M6	Agua de Consumo	0.00017	0.00016	0.00018
M7	Agua de Consumo	0.00014	0.00017	0.00013
M8	Agua de Consumo	0.00013	0.00013	0.00018
M9	Agua de Consumo	0.00015	0.00015	0.00015
M10	Agua de Consumo	0.00017	0.00016	0.00017
PROMEDIO		0.00015	0.00016	0.00016
DESV. ESTANDAR: s		0.00001	0.00001	0.00002
Varianza		0.000000	0.000000	0.000000
Media del Promedio		0.00016		
DESV. ESTANDAR Promedio		0.0000025		
h Mandel		-1.0596259	0.1324532	0.9271726
ABS (h)		1.0596259	0.1324532	0.9271726
h Mandel Teórico (95%)		1.150		
Evaluación h Mandel		C	C	C
k Mandel		0.833795002	0.8714619	1.24311707
k Mandel Teórico (95%)		1.290		
Evaluación k Mandel		C	C	C
Cochran Exp.		0.5151		
Cochran Teórico (95%)		0.616		
Evaluación Cochran		C		
Grubbs Exp.			1.0596	0.9272
Grubbs Teórico (95%)		1.155		
Evaluación Grubbs			C	C

C: Conforme
NC: No Conforme

Fuente: Elaboración propia

Para evaluar la precisión de datos primero evaluamos si los datos obtenidos son consistentes mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs

Prueba h de Mandel:

Para el cálculo de esta prueba estadística primero se procede al cálculo de la desviación estándar.

La desviación estándar viene dada por la siguiente fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \text{Promedio total})^2}{N}}$$

Procedemos con el cálculo para el analista 1:

$$s = \sqrt{\frac{((0.00014 - 0.00016)^2 + (0.00017 - 0.00016)^2 + \dots + (0.00017 - 0.00016)^2)}{10}}$$

$$s = 0.00001$$

Por lo que procedemos a calcular el estadístico h de Mandel:

$$h = (\text{Promedio analista 1} - \text{Promedio Total}) / \text{Desviación estándar de los promedios}$$

$$h = (0.0001540 - 0.0001567) / 0.0000025 = -1.06$$

Comparándolo con el valor obtenido valor teórico máximo de 1.15, vemos que el h de Mandel para el analista 1 es menor y por lo tanto no registra valores atípicos en sus resultados obtenidos. De manera similar se hizo la evaluación para los demás analistas.

Prueba k de Mandel.

Es una prueba que viene definida por la siguiente fórmula:

$$K = \frac{\text{Desviación estándar del analista}}{\sqrt{\frac{\text{Suma de varianzas (analistas participantes)}}{\text{número de analistas}}}}$$

Para el analista 1 calculamos:

$$k = \frac{0.00001430}{\sqrt{(0.00000000088/3)}}$$

$$k = 0.834$$

Siendo el k teórico máximo de 1.29, el k experimental del analista 1 es menor que el teórico, por lo que en base a este estadístico el analista 1 no registra valores atípicos en sus resultados obtenidos. De manera similar se hizo la evaluación para los demás analistas.

Prueba de Cochran:

Se calcula mediante la siguiente expresión matemática:

$$C = \frac{\text{Máxima desviación estándar}^2}{\text{Suma de varianzas}}$$

Calculando para los datos obtenidos para los 3 analistas en la matriz de agua de uso y consumo humano

$$C = (0.00002132)^2 / 0.00000000088 = 0.5151$$

Siendo el C máximo 0.616, vemos que el estadístico de Cochran experimental es menor que el valor teórico por lo que los analistas no registran valores atípicos en las matrices de agua de uso y consumo humano.

Prueba de Grubbs

$$K = \frac{\text{Desviación estándar del analista}}{\sqrt{\frac{\text{Suma de varianzas (analistas participantes)}}{\text{número de analistas}}}}$$

En la prueba de Grubbs se determinan dos valores estadísticos, los cuales son los siguientes:

$$G_{\text{máximo}} = \frac{(\text{Valor máximo de los promedios} - \text{Promedio total})}{\text{Desviación estándar de los promedios}}$$

$$G_{\text{mínimo}} = \frac{(\text{Promedio total} - \text{Valor mínimo de los promedios})}{\text{Desviación estándar de los promedios}}$$

Aplicando para nuestro caso (Matrices de agua de uso y consumo humano), obtenemos:

$$G \text{ máximo} = (0.0001590 - 0.0001567) / 0.0000025 = 1.0596$$

$$G \text{ mínimo} = (0.0001567 - 0.0001540) / 0.0000025 = 0.9272$$

El valor crítico de G es 1.155 por lo que los valores experimentales obtenidos son menores que el valor crítico por lo que según este estadístico no se registran valores atípicos para los datos obtenidos para las matrices de agua de uso y consumo humano.

Por lo tanto, de acuerdo a evaluación estadística de Mandel, Cochran y Grubbs realizada a los datos obtenidos de las matrices de agua de uso y consumo humano; los valores son consistentes.

Para los grupos de Agua Natural y Agua Residual se ha procedido de manera similar, las Pruebas estadísticas se presentan en las tablas 6.9 y 6.10.

- Evaluación de la Precisión PAHs (Naftaleno)-NIVEL 02: Agua Natural

Tabla 6.9 Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para Agua Natural

MUESTRA	MATRIZ	10/28/2016	10/28/2016	10/28/2016
		Pedro Altamirano A1 (mg/L)	Kevin Montoya A2 (mg/L)	Jessica Miguel A3 (mg/L)
M1	Agua Natural	0.00087	0.00076	0.00088
M2	Agua Natural	0.00073	0.00088	0.00080
M3	Agua Natural	0.00077	0.00074	0.00068
M4	Agua Natural	0.00074	0.00083	0.00072
M5	Agua Natural	0.00083	0.00086	0.00076
M6	Agua Natural	0.00087	0.00085	0.00079
M7	Agua Natural	0.00073	0.00075	0.00086
M8	Agua Natural	0.00082	0.00078	0.00076
M9	Agua Natural	0.00084	0.00069	0.00069
M10	Agua Natural	0.00078	0.00078	0.00082
PROMEDIO		0.00080	0.00079	0.00078
DESV. ESTANDAR: s		0.00006	0.00006	0.00007
Varianza		0.0000000	0.0000000	0.0000000
Media del Promedio		0.00079		
DESV. ESTANDAR Promedio		0.0000114		
h Mandel		0.8257719	0.2860958	-1.1118677
ABS (h)		0.8257719	0.2860958	1.1118677
h Mandel Teórico (95%)		1.150		
Evaluación h Mandel		C	C	C
k Mandel		0.903093591	1.008352311	1.080572415
k Mandel Teórico (95%)		1.290		
Evaluación k Mandel		C	C	C
Cochran Exp.		0.3892		
Cochran Teórico (95%)		0.616		
Evaluación Cochran		C		
Grubbs Exp.			1.1119	0.8258
Grubbs Teórico (95%)		1.155		
Evaluación Grubbs			C	C
C: Conforme				
NC: No Conforme				

Fuente: Elaboración Propia

- Evaluación de la Precisión PAHs (Naftaleno) - NIVEL 03: Agua Residual

Tabla 6.10 Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para Agua Residual

MUESTRA	MATRIZ	10/31/2016	10/31/2016	10/31/2016
		Pedro Altamirano A1 (mg/L)	Kevin Montoya A2 (mg/L)	Jessica Miguel A3 (mg/L)
M1	Agua Residual	0.00649	0.00657	0.00679
M2	Agua Residual	0.00718	0.00682	0.00711
M3	Agua Residual	0.00672	0.00734	0.00650
M4	Agua Residual	0.00732	0.00749	0.00733
M5	Agua Residual	0.00639	0.00669	0.00700
M6	Agua Residual	0.00729	0.00650	0.00718
M7	Agua Residual	0.00741	0.00713	0.00635
M8	Agua Residual	0.00691	0.00691	0.00664
M9	Agua Residual	0.00705	0.00721	0.00719
M10	Agua Residual	0.00676	0.00728	0.00696
PROMEDIO		0.00695	0.00699	0.00691
DESV. ESTANDAR: s		0.00036	0.00034	0.00032
Varianza		0.0000001	0.0000001	0.0000001
Media del Promedio		0.00695		
DESV. ESTANDAR Promedio		0.0000440		
h Mandel		0.0456040	0.9764178	-1.0220218
ABS (h)		0.0456040	0.9764178	1.0220218
h Mandel Teórico (95%)		1.150		
Evaluación h Mandel		C	C	C
k Mandel		1.039858091	1.008050435	0.950015511
k Mandel Teórico (95%)		1.290		
Evaluación k Mandel		C	C	C
Cochran Exp.		0.3604		
Cochran Teórico (95%)		0.616		
Evaluación Cochran		C		
Grubbs Exp.			1.0220	0.9764
Grubbs Teórico (95%)		1.155		
Evaluación Grubbs			C	C

C: Conforme
NC: No Conforme

Fuente: Elaboración propia

2. Normalidad de Datos para la Determinación de la Precisión

Luego de comprobar que los datos obtenidos por los analistas en la matriz de agua de uso y consumo humano, agua natural y agua residual no son atípicos, ahora nos toca evaluar si los datos obtenidos por los analistas para los diferentes niveles de concentración, siguen una distribución normal o no. Con esta información nosotros sabremos si emplearemos estadística paramétrica o no, al momento de evaluar la precisión y veracidad de los mismos.

Empleamos para este fin la prueba de Anderson Darling, para lo cual se plantean las siguientes hipótesis:

Hipótesis Nula (H_0): Los datos presentan una distribución normal.

Hipótesis Alterna (H_a): Los datos no presentan distribución normal.

Condición: Se acepta la hipótesis nula si el valor de p es mayor a 0.05 (intervalo de confianza del 95%).

Utilizamos para su evaluación el software Minitab. El resultado obtenido proveniente de la evaluación de Anderson Darling se muestra en la figura 6.2.

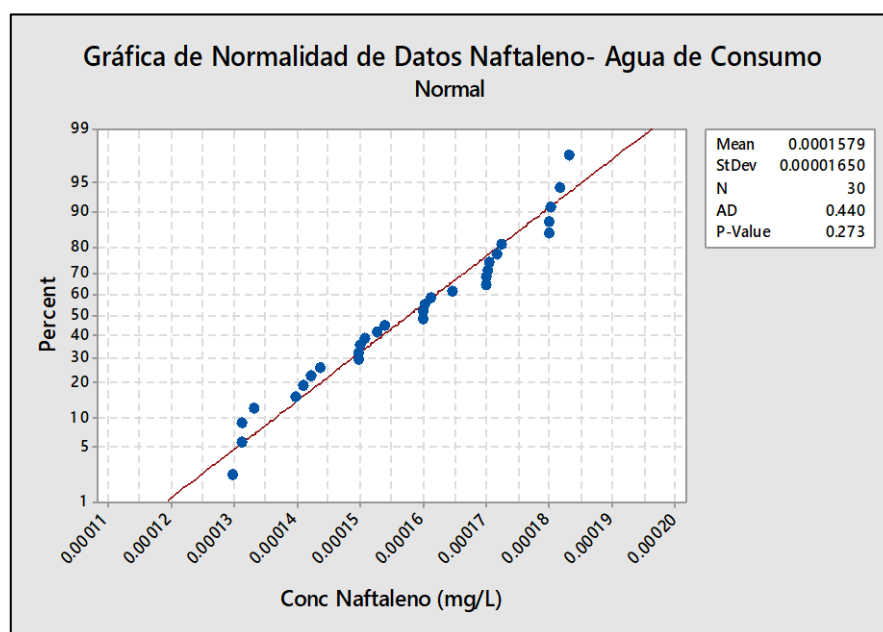


Fig. 6.2 Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación de la Precisión en los PAHs-Naftaleno para Aguas de Uso y Consumo Humano
Fuente: Elaboración propia

De la figura 6.2 se observa que el valor de p es 0.273, el cual es mayor a 0.05. Por lo tanto, se acepta la hipótesis nula, con lo que queda demostrado que los valores obtenidos siguen una distribución normal.

De manera similar se procedió con las Aguas Naturales y Residuales, tal como se muestra en las figuras 6.3 y 6.4.

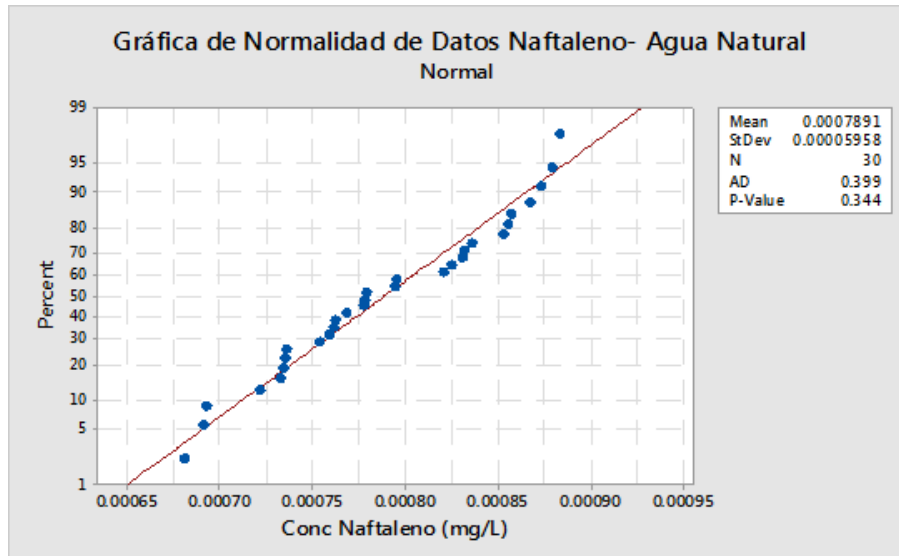


Fig. 6.3 Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación de la Precisión en los PAHs-Naftaleno para Aguas Naturales
Fuente: Elaboración propia

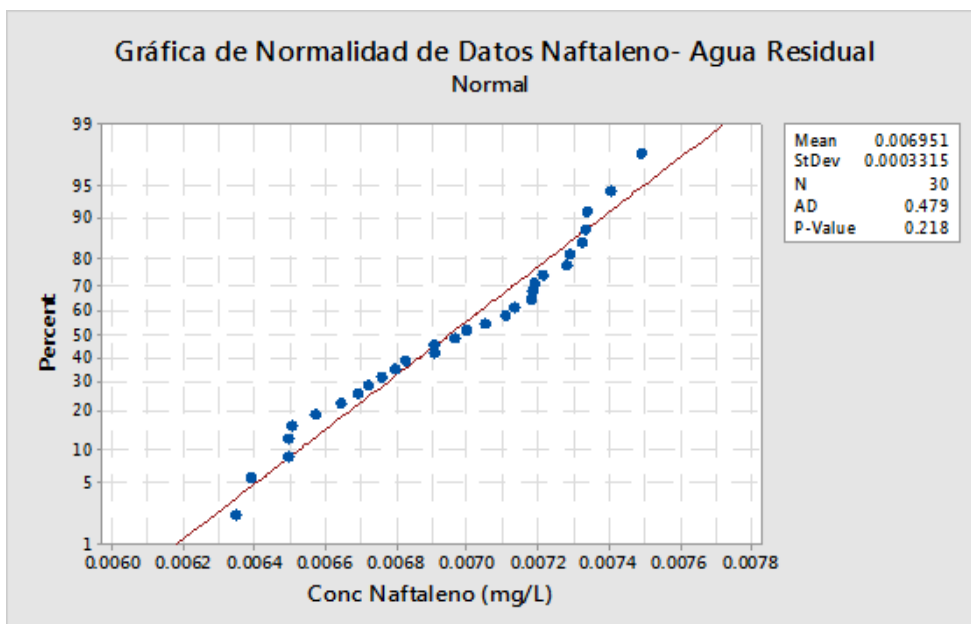


Fig. 6.4 Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación de la Precisión en los PAHs-Naftaleno para Aguas Residuales
Fuente: Elaboración propia

Según lo mostrado en la figura 6.3 para los grupos de aguas naturales y figura 6.4 para los grupos de aguas residuales, los valores de p obtenidos son 0.344 y 0.218. Por lo tanto al ser valores mayores a 0.05, corroboran la hipótesis nula. Los datos obtenidos para estos grupos de aguas también siguen una distribución normal.

Al seguir los datos obtenidos para los 3 grupos de agua evaluados, se utilizarán las pruebas estadísticas paramétricas de Barlett (Homogeneidad de varianzas) y ANOVA de un factor (homogeneidad de medias) para la evaluación de la precisión entre los tres analistas.

3. Test o prueba de significancia (TEST DE BARTLETTS): Homogeneidad de Varianzas.

Esta prueba se realiza para verificar la equivalencia entre analistas, esto quiere decir si los 3 analistas trabajan con la misma precisión.

Las hipótesis planteadas son las siguientes:

Ho (Hipótesis Nula) : $\sigma^2_{12} = \sigma^2_{22} = \sigma^2_{23}$ (varianzas iguales)

Ha (Hipótesis Alterna) : $\sigma^2_{12} \neq \sigma^2_{22} \neq \sigma^2_{23}$ (varianzas diferentes)

Condición: Se acepta la hipótesis nula si el valor de p es mayor que 0.05. La evaluación realizada mediante el software Minitab para el agua de uso y consumo humano se muestra a continuación en la tabla 6.11 y figura 6.5.

Tabla 6.11 Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el Naftaleno en Agua de Uso y Consumo Humano

Prueba de varianzas iguales: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA				
Intervalos de confianza de Bonferroni de 95% para desviaciones estándar				
Analista	N	Inferior	Desv.Est.	Superior
Jessica	10	0.0000132	0.0000207	0.0000441
Kevin	10	0.0000090	0.0000141	0.0000299
Pedro	10	0.0000090	0.0000141	0.0000300
Prueba de Bartlett (distribución normal)				
Estadística de prueba = 1.82, valor p = 0.403				

Fuente: Elaboración propia

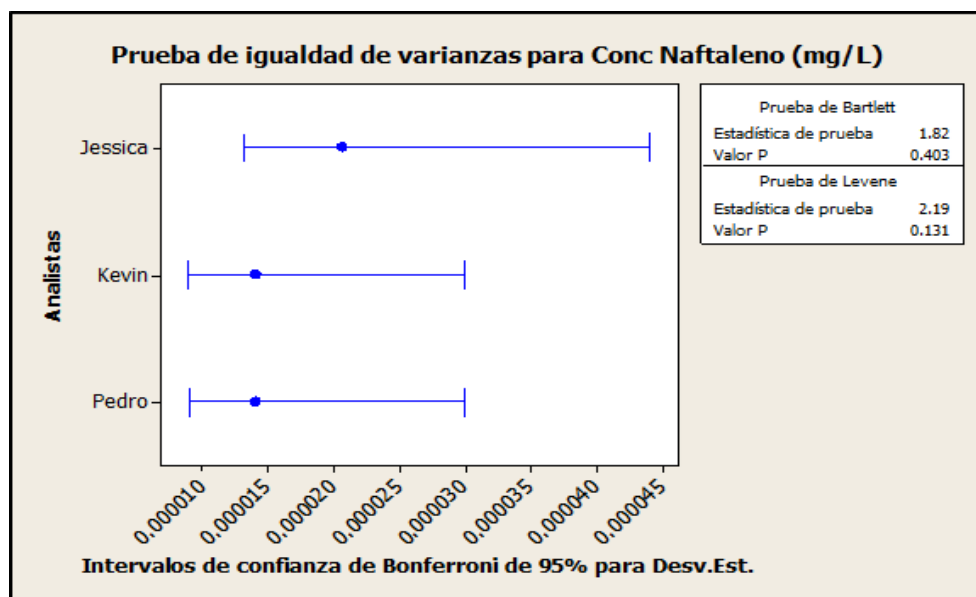


Fig. 6.5 Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano
Fuente: Elaboración propia

De la tabla 6.11 se observa que el valor de p es de 0.403, el cual es mayor a 0.05, como consecuencia de ello se acepta la hipótesis nula.

A continuación mostramos la evaluación realizada a los datos obtenidos para el agua natural (tabla 6.12 y figura 6.6).

Tabla 6.12 Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el Naftaleno en Agua de Natural

Prueba de varianzas iguales: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA				
Intervalos de confianza de Bonferroni de 95% para desviaciones estándar				
Analista	N	Inferior	Desv.Est.	Superior
Jessica	10	0.0000420	0.0000659	0.0001402
Kevin	10	0.0000392	0.0000615	0.0001308
Pedro	10	0.0000351	0.0000551	0.0001172
Prueba de Bartlett (distribución normal)				
Estadística de prueba = 0.28, valor p = 0.871				
Conclusión: las varianzas de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.871)				

Fuente: Elaboración propia

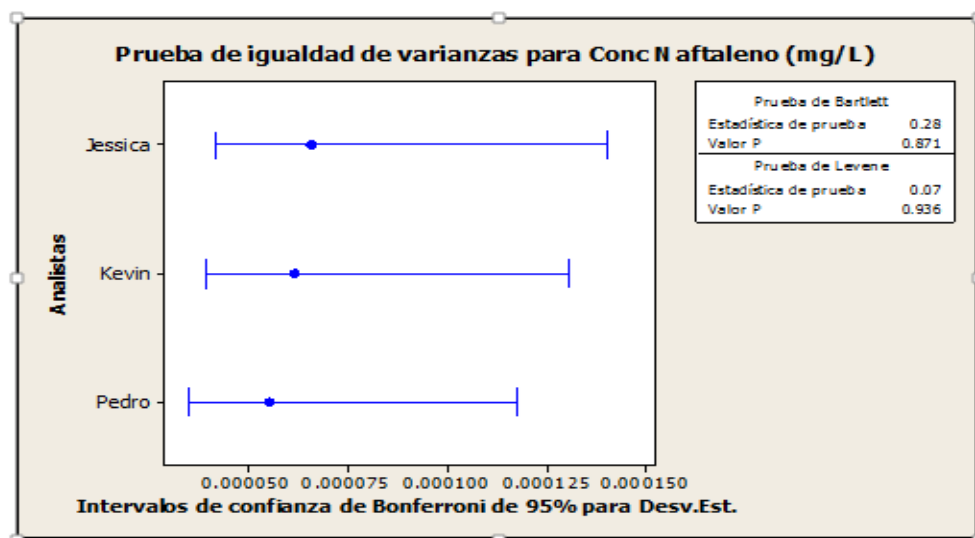


Fig. 6.6 Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural

Fuente: Elaboración propia

Finalmente mostramos la evaluación realizada a los datos obtenidos para el agua residual (tabla 6.13 y figura 6.7).

Tabla 6.13 Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el Naftaleno en Agua Residual

Prueba de varianzas iguales: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA				
Intervalos de confianza de Bonferroni de 95% para desviaciones estándar				
Analista	N	Inferior	Desv.Est.	Superior
Jessica	10	0.0002067	0.0003244	0.0006904
Kevin	10	0.0002193	0.0003442	0.0007325
Pedro	10	0.0002262	0.0003551	0.0007557
Prueba de Bartlett (distribución normal)				
Estadística de prueba = 0.07, valor p = 0.965				
Conclusión: las varianzas de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.965).				

Fuente: Elaboración propia

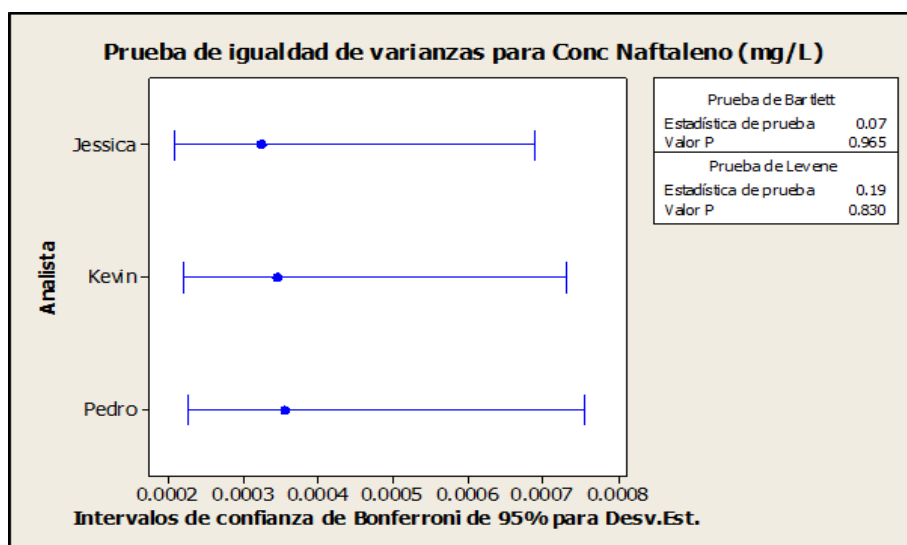


Fig. 6.7 Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual

Fuente: Elaboración propia

Los valores de p obtenidos para el agua natural y el residual son 0.871 y 0.965 por lo que al ser mayores de 0.05, corroboran la hipótesis nula.

Por lo tanto hay homogeneidad de varianzas entre los analistas que participan en la determinación de PAHs (Naftaleno) en los tres grupos de aguas evaluados: Agua de uso y consumo humano, Agua Natural y Agua Residual.

4. Prueba de significancia Anova de un Factor (ANOVA-ONE WAY), homogeneidad de Medias entre Analistas.

Esta prueba se realiza para verificar la equivalencia entre las medias de los analistas, esto es si los Analistas trabajan con la misma Media o promedio.

Las hipótesis planteadas son las siguientes:

Ho : $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$

Ha : $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$

Condición: Se acepta la hipótesis nula si el Pvalue es mayor que 0.05

A continuación se realiza la prueba de ANOVA de un factor con ayuda del software Minitab para los datos obtenidos por los analistas para la matriz agua de uso y consumo humano.

Los resultados son mostrados a continuación en la tabla 6.14 y figura 6.8.

Tabla 6.14 Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en Agua de Uso y Consumo Humano

ANOVA unidireccional: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.0000000	0.0000000	0.19	0.824
Error	27	0.0000000	0.0000000		
Total	29	0.0000000			

S = 0.00001658 R-cuad. = 1.42% R-cuad.(ajustado) = 0.00%

ICs de 95% individuales para la media
basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	-----+-----+-----+-----+--
Jessica	10	0.00015837	0.00002070	(-----*-----)
Kevin	10	0.00015635	0.00001405	(-----*-----)
Pedro	10	0.00015375	0.00001409	(-----*-----)
				-----+-----+-----+-----+--
				0.000150 0.000160 0.000170 0.000180

Desv.Est. agrupada = 0.00001658

Conclusión: las Medias de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.824)

Fuente: Elaboración propia

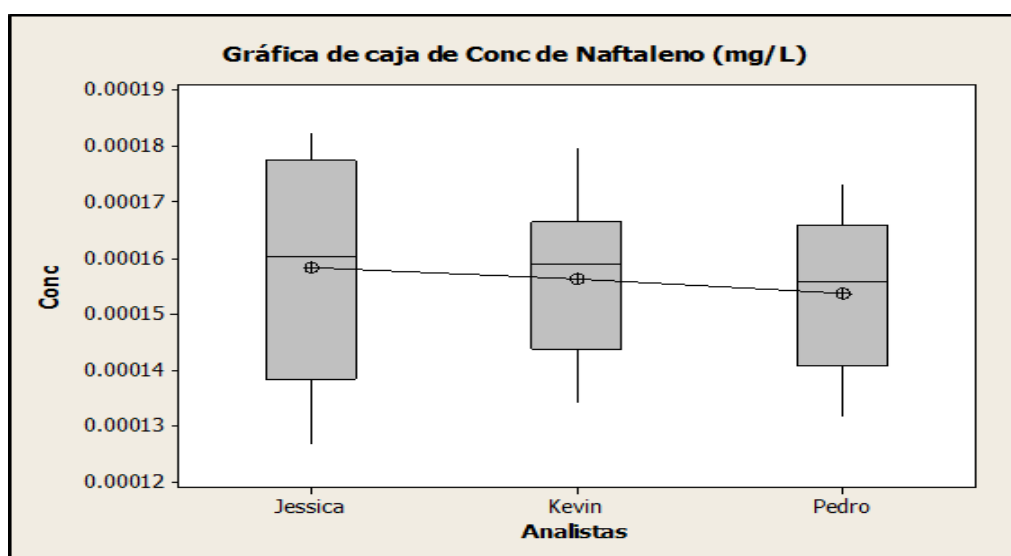


Fig. 6.8 Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano
Fuente: Elaboración propia

El valor de p mostrado en el gráfico es de 0.824 el cual es mayor a 0.05 por lo que se acepta la hipótesis nula.

De manera similar se ha realizado la prueba a los grupos de Agua Natural (tabla 6.15 y figura 6.9) y Agua Residual, lo cual se muestra a continuación en la tabla 6.16 y figura 6.10.

Agua Natural

Tabla 6.15 Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en Agua Natural

ANOVA unidireccional: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA					
Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.0000000	0.0000000	0.35	0.709
Error	27	0.0000001	0.0000000		
Total	29	0.0000001			
S = 0.00006097 R-cuad. = 2.51% R-cuad.(ajustado) = 0.00%					
ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada					
Nivel	N	Media	Desv.Est.	----+-----+-----+-----+-----	
Jessica	10	0.00077644	0.00006588	(-----*-----)	
Kevin	10	0.00079233	0.00006148	(-----*-----)	
Pedro	10	0.00079847	0.00005506	(-----*-----)	
				----+-----+-----+-----+-----	
				0.000750 0.000780 0.000810 0.000840	
Desv.Est. agrupada = 0.00006097					
Conclusión: Las Medias de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.709)					

Fuente: Elaboración propia

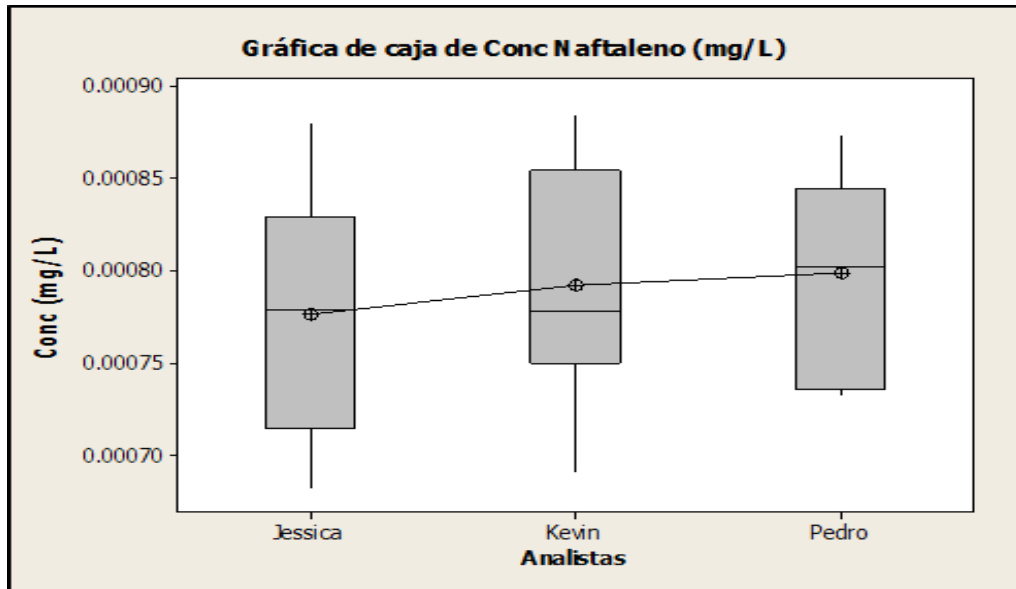


Fig. 6.9 Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural

Fuente: Elaboración propia

Agua Residual

Tabla 6.16 Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en Agua Residual

ANOVA unidireccional: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.0000000	0.0000000	0.17	0.848
Error	27	0.0000031	0.0000001		
Total	29	0.0000032			

S = 0.0003415 R-cuad. = 1.21% R-cuad.(ajustado) = 0.00%

ICs de 95% individuales para la media
basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	
Jessica	10	0.0069057	0.0003244	(-----*-----)
Kevin	10	0.0069936	0.0003442	(-----*-----)
Pedro	10	0.0069526	0.0003551	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
0.00675 0.00690 0.00705 0.00720

Desv.Est. agrupada = 0.0003415

Conclusión: Las Medias de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.848)

Fuente: Elaboración propia

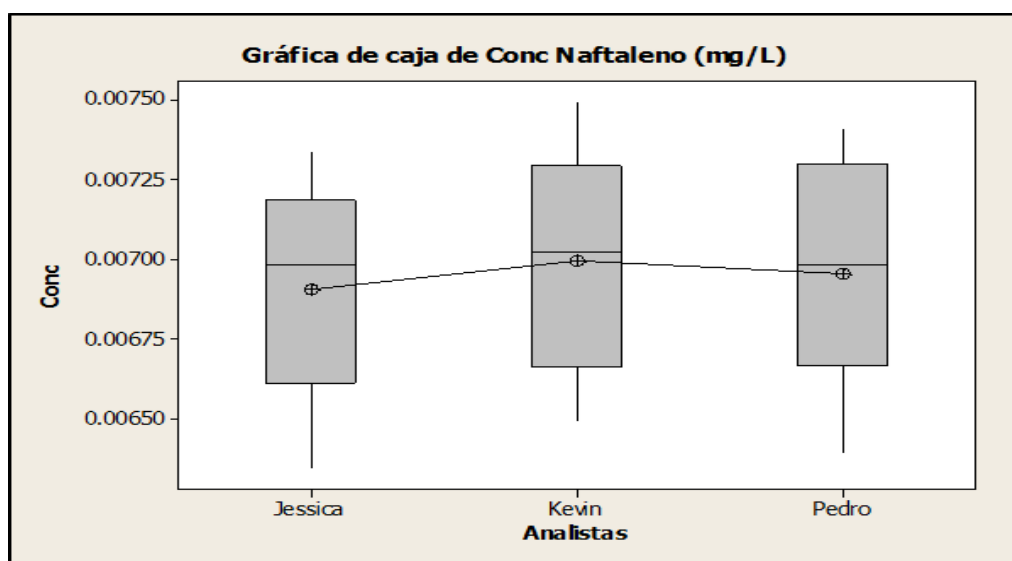


Fig. 6.10 Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual
Fuente: Elaboración propia

Los valores de p obtenidos luego de realizar la prueba de Anova de un factor para el grupo de Agua Natural y Residual son de 0.709 y 0.848, los cuales son mayores a 0.05 por lo que se acepta la hipótesis nula.

Por lo tanto, los analistas trabajan con la misma Media en la determinación de PAHs (Naftaleno) en los tres grupos de agua evaluados .

6.3.4. Veracidad

Para la evaluación de este parámetro se utiliza la prueba de t de 1 muestra donde se compara las repeticiones de cada analista (10 réplicas en total) con la media hipotética, la cual es de 0,00016 mg/L que es valor de concentración con el que se fortificó a las matrices de agua de uso y consumo humano. La prueba estadística realizada es la t de 1 muestra.

Las hipótesis planteadas son las siguientes:

H_0 : Prom1 = Valor Referencial (Valores estadísticamente iguales)

H_a : Prom1 \neq Valor Referencial (Valores estadísticamente diferentes)

Analista 1: Pedro Altamirano (tabla 6.17 y figura 6.11)

Tabla 6.17 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para el agua de uso y consumo humano

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética							
Prueba de $\mu = 0.00016$ vs. $\mu \neq 0.00016$							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	p
Conc	10	0.000154	0.000014	0.000005	(0.000144, 0.000164)	-1.33	0.217

Fuente: Elaboración propia

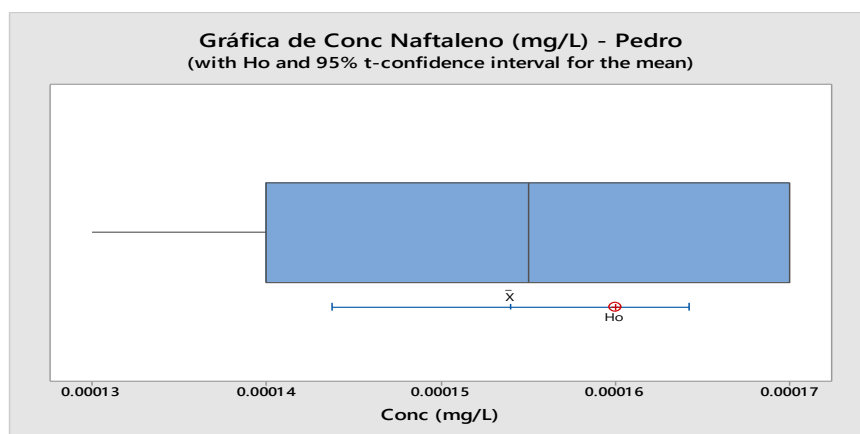


Fig. 6.11 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano

Fuente: Elaboración propia

Analista 2: Kevin Montoya (tabla 6.18 y figura 6.12)

Tabla 6.18 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para el Agua de Uso y Consumo Humano

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética							
Prueba de $\mu = 0.00016$ vs. $\mu \neq 0.00016$							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	p
Conc	10	0.000157	0.000015	0.000005	(0.000146, 0.000168)	-0.63	0.541

Fuente: Elaboración propia

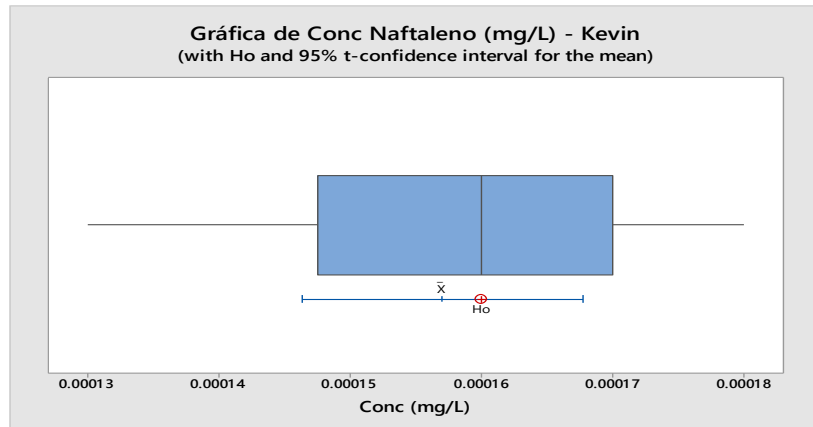


Fig. 6.12 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano

Fuente: Elaboración propia

Analista 3: Jessica Miguel (tabla 6.19 y figura 6.13)

Tabla 6.19 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para el Agua de Uso y Consumo Humano

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética

Prueba de $\mu = 0.00016$ vs. $\mu \neq 0.00016$

Error
estándar de

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	p
Conc	10	0.000159	0.000021	0.000007	(0.000144, 0.000174)	-0.15	0.885

Fuente: Elaboración propia

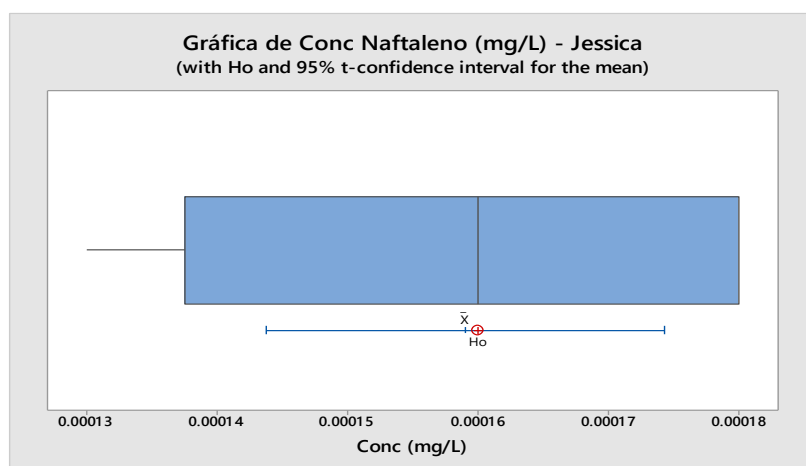


Fig. 6.13 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua de Uso y Consumo Humano

Fuente: Elaboración propia

Debido a que los valores de p obtenidos por los 3 analistas (0.217; 0.541 y 0.885) son mayores a 0.05, se acepta la hipótesis nula. Por lo tanto, La Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial para la matriz de agua de uso y consumo humano.

De manera similar se ha procedido con la evaluación de los datos correspondientes para el grupo de Agua Natural y Agua Residual en las (tablas 6.20; 6.21; 6.22; 6.23; 6.24; 6.25 y figuras 6.14; 6.15; 6.16; 6.17; 6.18).

Agua Natural

Analista 1: Pedro Altamirano

Tabla 6.20 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Natural

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética							
Prueba de $\mu = 0.00080$ vs. $\mu \neq 0.00080$							
Error estándar de							
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T	P
Conc	10	0.000798	0.000055	0.000017	(0.000759, 0.000838)	-0.09	0.932
Conclusión: La Media obtenida por el Analista es estadísticamente igual al valor							

Fuente: Elaboración propia

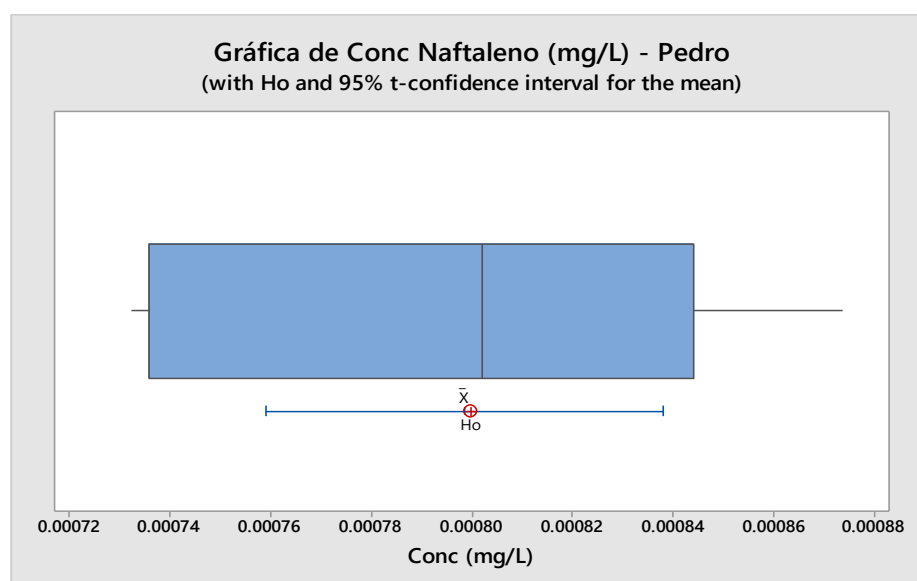


Fig. 6.14 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural

Fuente: Elaboración propia

Analista 2: Kevin Montoya

Tabla 6.21 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Natural

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética

Prueba de $\mu = 0.00080$ vs. $\mu \neq 0.00080$

		Error		estándar de			
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T	P
Conc	10	0.000792	0.000061	0.000019	(0.000748, 0.000836)	-0.39	0.703

Conclusión: La Media obtenida por el Analista es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el **P value es mayor a 0.05 (0.703)**.

Fuente: Elaboración propia

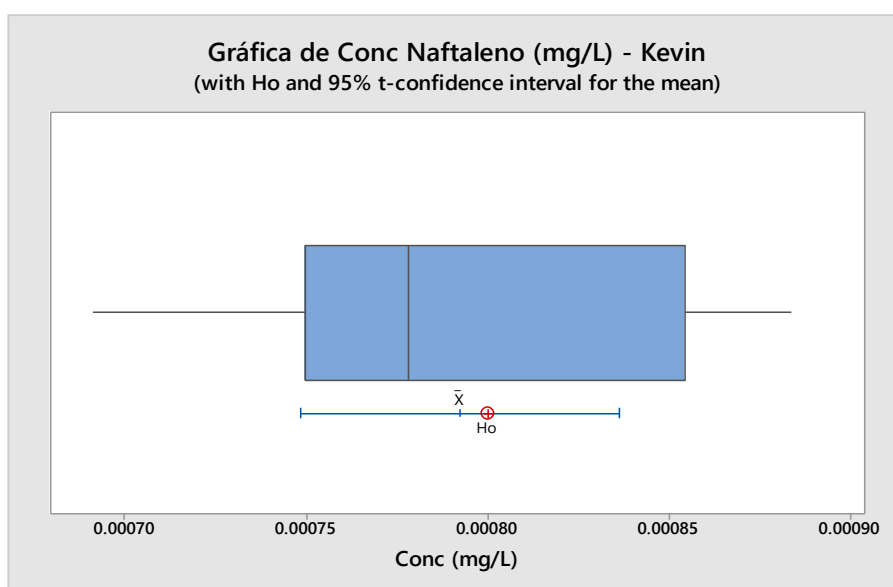


Fig. 6.15 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural

Fuente: Elaboración propia

Analista 3: Jessica Miguel

Tabla 6.22 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Natural

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética						
Prueba de $\mu = 0.00080$ vs. $\mu \neq 0.00080$						
			Error estándar de			
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T P
Conc	10	0.000776	0.000066	0.000021	(0.000729, 0.000824)	-1.13 0.287
Conclusión: La Media obtenida por el Analista es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.287) .						

Fuente: Elaboración propia

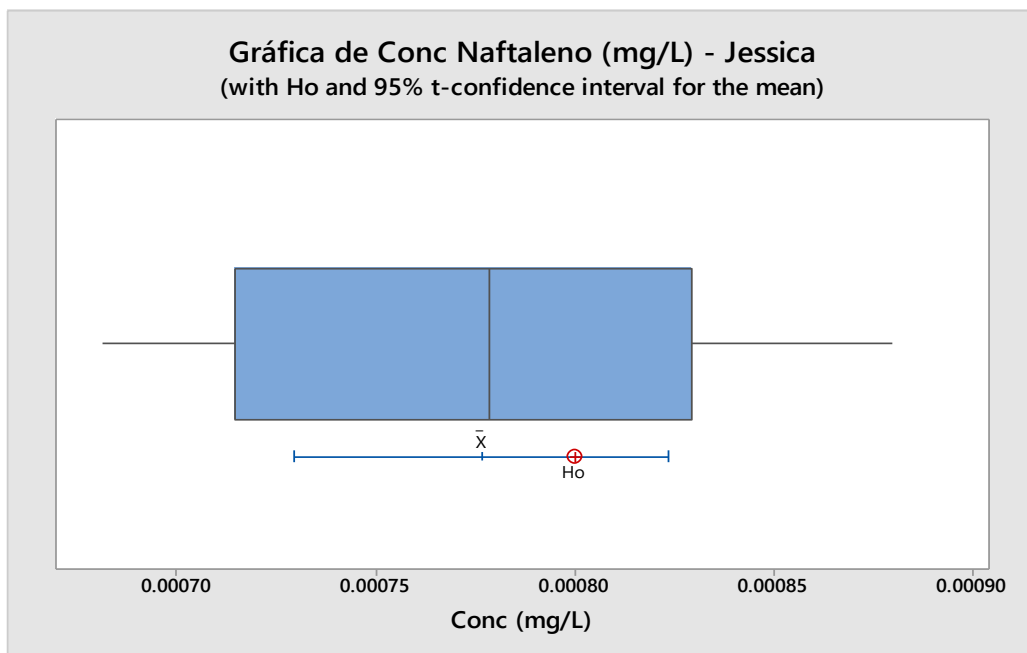


Fig. 6.16 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Natural

Fuente: Elaboración propia

Agua Residual

Analista 1: Pedro Altamirano

Tabla 6.23 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Residual

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética

Prueba de $\mu = 0.00700$ vs. $\mu \neq 0.00700$

				Error estándar de				
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T	P	
Conc	10	0.006953	0.000355	0.000112	(0.006699, 0.007207)	-0.42	0.683	

Conclusión: La Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el **P value es mayor a 0.05 (0.683)**.

Fuente: Elaboración propia

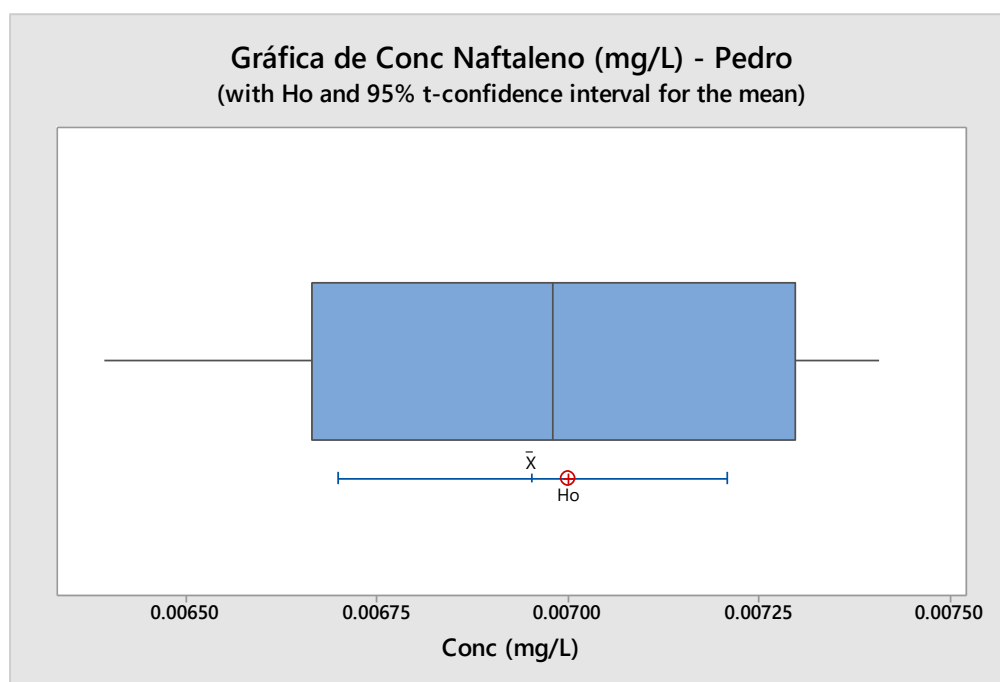


Fig. 6.17 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual

Fuente: Elaboración propia

Analista 2: Kevin Montoya

Tabla 6.24 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Residual

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética							
Prueba de $\mu = 0.00700$ vs. $\mu \neq 0.00700$							
				Error estándar de			
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T	P
Conc	10	0.006994	0.000344	0.000109	(0.006747, 0.007240)	-0.06	0.954
Conclusión: La Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.954) .							

Fuente: Elaboración propia

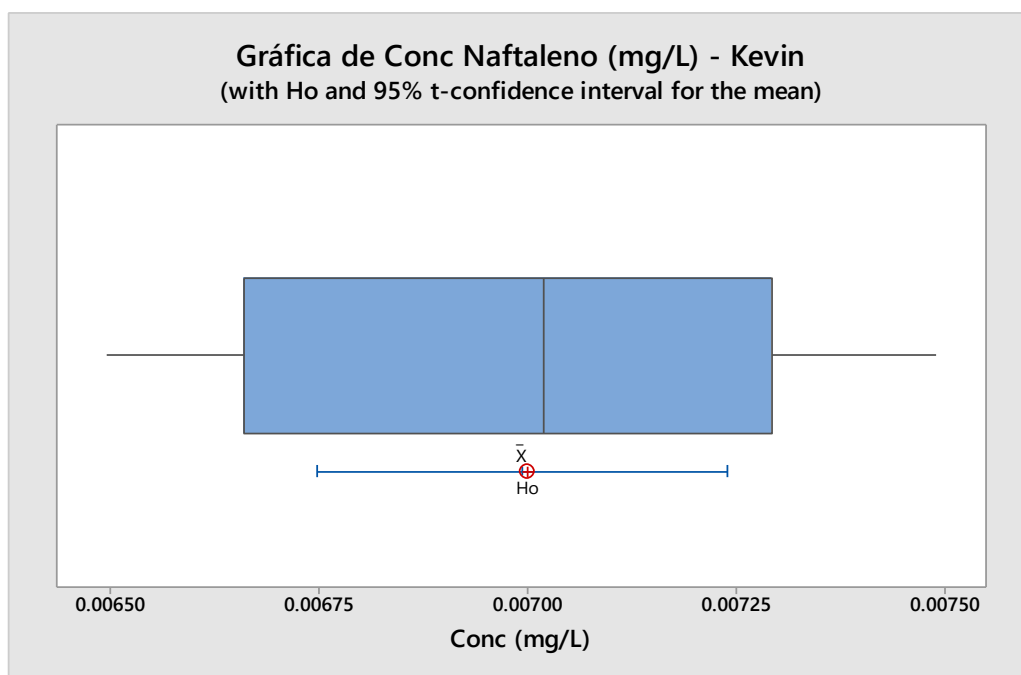


Fig. 6.18 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual

Fuente: Elaboración propia

Analista 3: Jessica Miguel

Tabla 6.25 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para el Agua Residual

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética							
Prueba de $\mu = 0.00700$ vs. $\mu \neq 0.00700$							
				Error estándar de			
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T	P
Conc	10	0.006906	0.000324	0.000103	(0.006674, 0.007138)	-0.92	0.382
Conclusión: La Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.382) .							

Fuente: Elaboración propia

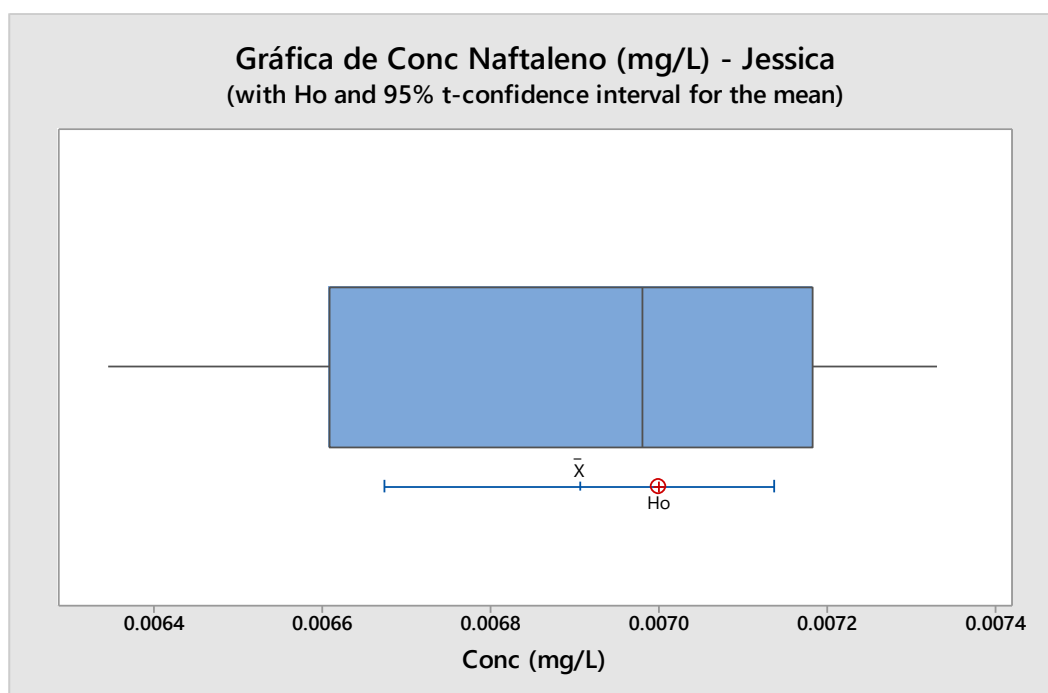


Fig. 6.19 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para Agua Residual

Fuente: Elaboración propia

Los valores de p obtenidos en la evaluación realizada a los datos obtenidos por los analistas para el grupo de Agua Natural y Residual son mayores a 0.05 por lo que se acepta la hipótesis nula.

Por lo tanto, la Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial para la matriz de Agua Natural y Agua Residual.

6.3.5. Exactitud

Al ser los datos obtenidos por los analistas precisos y veraces (los cuales se han evidenciado con pruebas estadísticas), por lo tanto, son también exactos.

6.3.6. Linealidad y Rango de Trabajo del Método

1. Rango de la Curva de Calibración

Para evaluar este parámetro se ha utilizado el Modelo de Pearson (Paramétrico). Se muestra la utilización de éste para el analito Naftaleno, el cual consta de los siguientes pasos:

Con los valores obtenidos para X e Y se procede a elaborar la curva de calibración para establecer si existe correlación entre los datos de la variable X e Y (la curva ha sido corrida con el método del estándar interno). Por lo que el eje X viene a ser la relación de concentraciones del analito y del estándar interno, mientras que el eje Y viene dado por la relación entre las respuestas obtenidas para el analito y el estándar interno.

2. Curva de calibración para el Naftaleno (tabla 6.26)

Tabla 6.26 Curva de calibración para los PAHs - Naftaleno
(Valores de X e Y)

Nº	X (Relac de Cc)	Y (Relac de resp)
1	0.1	0.10410
2	0.2	0.18971
3	0.4	0.40161
4	1	1.01974
5	2	2.12556
6	3	3.08197
7	4	4.19642

Fuente: Elaboración propia

Los datos con los que se ha construido la curva de calibración del Naftaleno fueron calculados de la siguiente manera:

Para el punto 1:

X: Relación de Concentraciones

Conc Estándar interno (Naftaleno d8): 400 ug/L

Conc Estándar Naftaleno: 40 ug/L

X: Relación de Concentraciones:

$$40\text{ug/L} \div 400\text{ug/L} = 0.1$$

Para el eje Y: Relación de respuestas

Respuesta para el Naftaleno: 26633

Respuesta para el estándar interno (Naftaleno d8): 255861

Y: Relación de Respuestas:

$$26633 \div 255861 = 0.10410.$$

De manera similar se procedió con el resto de los puntos de la curva de calibración, obteniéndose la figura 6.20.

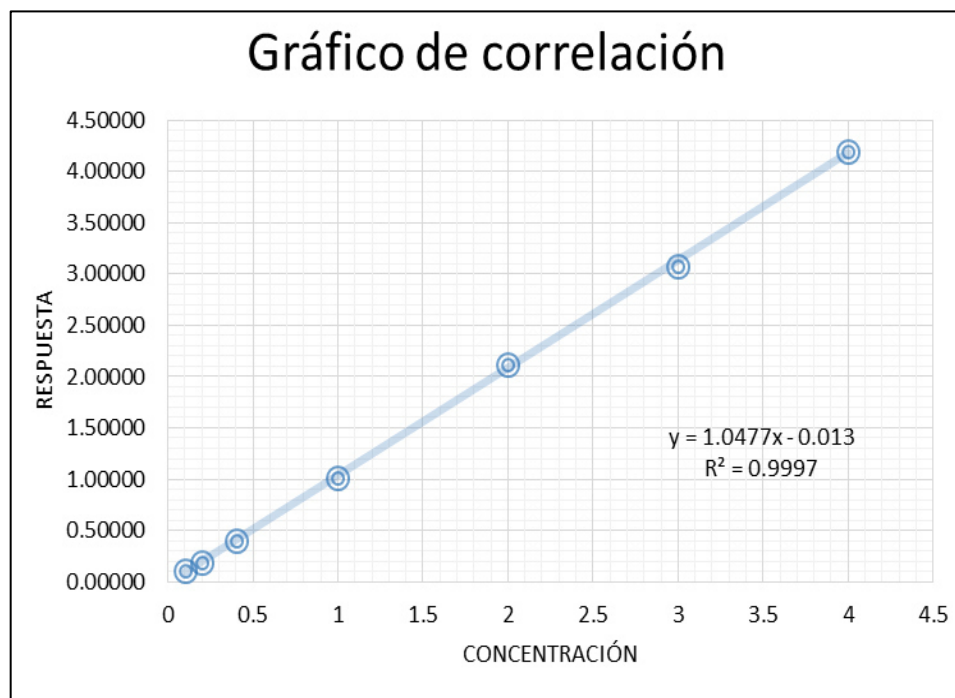


Fig. 6.20 Gráfica obtenida al momento de plotear los valores obtenidos de X e Y para el PAHs – Naftaleno

Fuente: Elaboración propia

Al momento de evaluar la relación entre los datos de ambas variables, vemos que existe una correlación entre las variables X (variable independiente) y la variable Y (variable dependiente), además que el factor de correlación (R^2) nos da un valor de 0.9997 que es mayor al de 0.99 que exige la metodología por lo que el modelo lineal es aceptable.

Luego de ello procedemos a la evaluación de la curva obtenida en la tabla 6.27.

Tabla 6.27 Normalidad de los Valores de X e Y obtenidos en la curva de calibración de los PAHs - Naftaleno

ANÁLISIS DE REGRESIÓN			
1. Verificación de normalidad bivariada			
	X	Y	<--- Con minitab
P-valor	0.296	0.29	
Distribución	Normal	Normal	
			Modelo de análisis
			Modelo de Pearson

Fuente: Elaboración propia

En este paso, hemos visto que tanto los datos para la variable X e Y siguen una distribución normal porque el p valúe para ambas variables nos da un valor mayor a 0.05 (0.296 para el eje X y 0.29 para el eje Y) y se verificó la correlación según la tabla 6.28.

Tabla 6.28 Verificación de la correlación que existe entre los Valores de X e Y obtenidos en la curva de calibración de los PAHs – Naftaleno

2. Verificación de la correlación	
Correlación (X, Y)	2.419182174
H0: Las variables son independientes (corr = 0) H1: Las variables tienen un grado de correlación (corr ≠ 0)	
To	123.7140
Tc	2.5706
Se rechaza la H0	
Conclusión Existe un grado de correlación entre las variables X e Y	
Modelo de regresión:	<div> <div>a</div> <div>-0.013</div> </div> <div> <div>b</div> <div>1.048</div> </div>
$Y = 1.048X + -0.013$	

Fuente: Elaboración propia

La hipótesis inicial (H_0) establece que las variables X e Y son independientes (correlación = 0), pero vemos para este caso que la correlación es de 2.41918 por lo que se toma la hipótesis alterna que establece grado de correlación entre las variables (tabla 6.29).

Tabla 6.29 Validación para el modelo lineal en la curva de calibración de los PAHs – Naftaleno

Validación del modelo lineal					
H0: El modelo no corresponde, pues los datos son independientes					
H1: El modelo lineal es correcto.					
ANOVA para regresión					
Fuente de variación	Grado de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Fo	Fc
Regresión	1	15.21621916	15.2162192	15304.699	6.60789097
Residual	5	0.004971094	0.00099422		
Total	6	15.21238695			
Se rechaza la H0					
Conclusión El modelo lineal es válido					

Fuente: Elaboración propia

Vemos que los valores de F son diferentes de cero, por lo que se establece que existe correlación en los datos y por lo tanto el modelo lineal es correcto.

4. Verificación de la determinación del método			
Coefficiente de determinación R2:	0.9997	(considerando que $r \geq$	0.99)
Conclusión El modelo lineal es adecuado			

Fuente: Elaboración propia

Se cumple la condición de que el valor obtenido para R2 es mayor al establecido por la metodología EPA 8270D.

Tabla 6.30 Análisis para los residuales obtenidos en curva de calibración de los PAHs – Naftaleno

5. Análisis residual			Residuo
Normalidad de los residuos:			0.01229574
			-0.00688817
			-0.00458823
			-0.01526237
			0.04255567
			-0.04903073
			0.01742045
	P-valor	ei	
		0.81	
<--- Con minitab a la columna que			
Homocedasticidad e independencia:			

Fuente: Elaboración propia

Haciendo una evaluación de los residuales obtenido en cada punto y al hacer un análisis de normalidad en el software Minitab, éste nos arroja un p value de 0.81 (mayor a 0.05) por lo cual cumple una distribución norma (tabla 6.30).

Finalmente se procede a elaborar una gráfica de residuos para ver si hay tendencia en los valores obtenidos en los residuales.

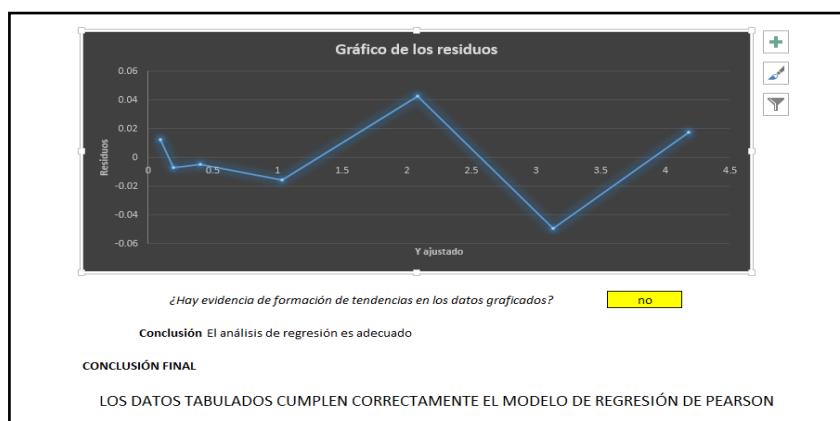


Fig. 6.21 Gráfica de los residuales obtenidos en la curva de calibración PAHs – Naftaleno

Fuente: Elaboración propia

Por lo visto en la gráfica de residuos no existen tendencias en los datos graficados por lo que se estaría cumpliendo que la curva obtenida en el análisis cumple el modelo de regresión de Pearson porque los datos muestran un comportamiento normal además de que no registran tendencias (figura6.21).

La evaluación estadística realizada a la curva de calibración obtenida para el Naftaleno, nos demuestra que existe relación lineal entre ellas, además de que los datos siguen una distribución normal (por lo que el modelo de Pearson es completamente válido).

3. Rango de Trabajo del Método

Se establece el rango de concentraciones (de muestra) que pueden ser cuantificados por el método a implementar.

El límite inferior viene a ser el límite de cuantificación del método, y para el límite superior se ha procedido a evaluar la muestra compósito que fue analizada de manera independiente por los tres analistas 10 veces cada uno. Para ello, cada muestra fue fortificada con 0.00800 mg/L de PAHs. Los resultados para el Naftaleno son mostrados a continuación en la tabla 6.31.

Tabla 6.31 Evaluación de datos atípicos mediante las pruebas estadísticas de Mandel, Cochran y Grubbs para la muestra Compósito (para determinar el rango de trabajo del método)

MUESTRA	MATRIZ	11/4/2016	11/4/2016	11/4/2016
		Pedro Altamirano A1	Kevin Montoya A2	Jessica Miguel A3
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
M1	Compósito	0.00712	0.00739	0.00785
M2	Compósito	0.00692	0.00726	0.00749
M3	Compósito	0.00653	0.00869	0.00699
M4	Compósito	0.00875	0.00785	0.00665
M5	Compósito	0.00861	0.00699	0.00800
M6	Compósito	0.00644	0.00841	0.00841
M7	Compósito	0.00773	0.00684	0.00732
M8	Compósito	0.00877	0.00793	0.00839
M9	Compósito	0.00764	0.00802	0.00865
M10	Compósito	0.00848	0.00881	0.00885
PROMEDIO		0.00770	0.00782	0.00786
DESV. ESTANDAR: s		0.00092	0.00069	0.00073
Varianza		0.0000008	0.0000005	0.0000005
Media Promedio		0.00779		
DESV. ESTANDAR Promedio		0.0000842		
h Mandel		-1.1205795	0.3189887	0.8015908
ABS (h)		1.1205795	0.3189887	0.8015908
h Mandel Teórico (95%)		1.150		
Evaluación h Mandel		C	C	C
k Mandel		1.167658272	0.874384814	0.93382298
k Mandel Teórico (95%)		1.290		
Evaluación k Mandel		C	C	C
Cochran Exp.		0.4545		
Cochran Teórico (95%)		0.616		
Evaluación Cochran		C		
Grubbs Exp.			1.1206	0.8016
Grubbs Teórico (95%)		1.155		
Evaluación Grubbs			C	C

Fuente: Elaboración propia

Como se muestra en el cuadro, se ha realizado el escrutinio de datos y evaluación de la atipicidad de los mismos, utilizando las pruebas de Mandel,

Cochran y Grubbs evidenciando que los datos son consistentes. Los cálculos fueron realizados de manera similar a los realizados para los datos utilizados para determinar la precisión del método.

Luego se ha procedido a evaluar si los datos siguen o no una distribución normal, para lo cual mostramos la figura 6.22.

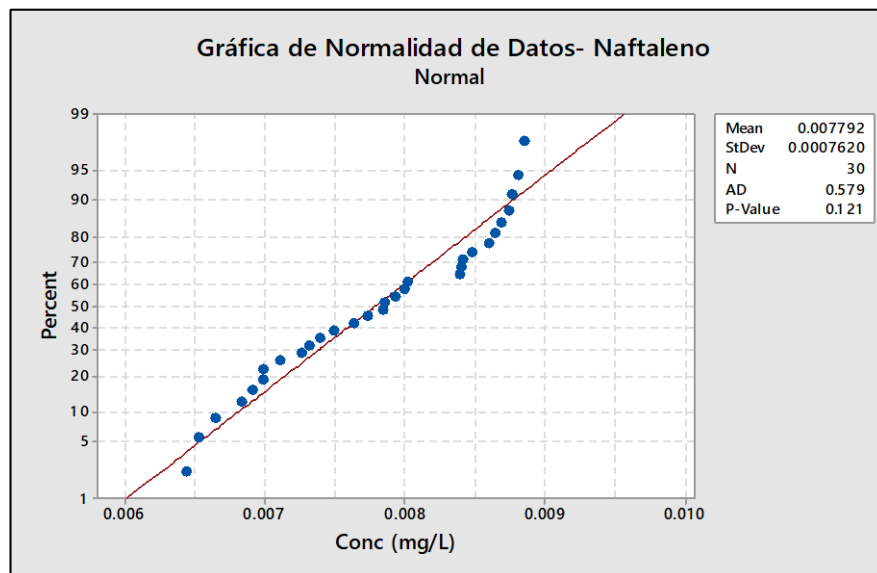


Fig. 6.22 Evaluación de la Normalidad para los datos usados para la determinación del Rango de Trabajo (Muestra Compósito) en los PAHs-Naftaleno para Aguas Naturales

Fuente: Elaboración propia

El valor de p obtenido al realizar la prueba de Anderson Darling es de 0.121, que al ser mayor de 0.05 nos indica que las muestras siguen una distribución normal.

Se evaluó la precisión de los datos utilizando las pruebas de Bartlett y el Anova de un factor.

4. Test o prueba de significancia (TEST DE BARTLETT), homogenidad de varianzas.

Para verificar la equivalencia entre analistas, esto es si ambos trabajan con la misma precisión.

Ho : $\phi_{12} = \phi_{22} = \phi_{23}$

Ha : $\phi_{12} \neq \phi_{22} \neq \phi_{23}$

Condición: Si Pvalue > 0.05

Conclusión: Los analistas trabajan con la misma precisión en la determinación de PAHs (Naftaleno) en Agua de Consumo (tabla 6.32 y figura 6.23).

Tabla 6.32 Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada para el PAHs (Naftaleno) en las muestras Compósito

Prueba de varianzas iguales: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA				
Intervalos de confianza de Bonferroni de 95% para desviaciones estándar				
Analista	N	Desv.Est.	Inferior	Superior
Jessica	10	0.0007344	(0.0004678, 0.0015628)	
Kevin	10	0.0006876	(0.0004381, 0.0014634)	
Pedro	10	0.0009183	(0.0005850, 0.0019542)	
Prueba de Bartlett (distribución normal)				
Estadística de prueba = 0.82, valor p = 0.664				
Conclusión: las varianzas de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.664)				

Fuente: Elaboración propia

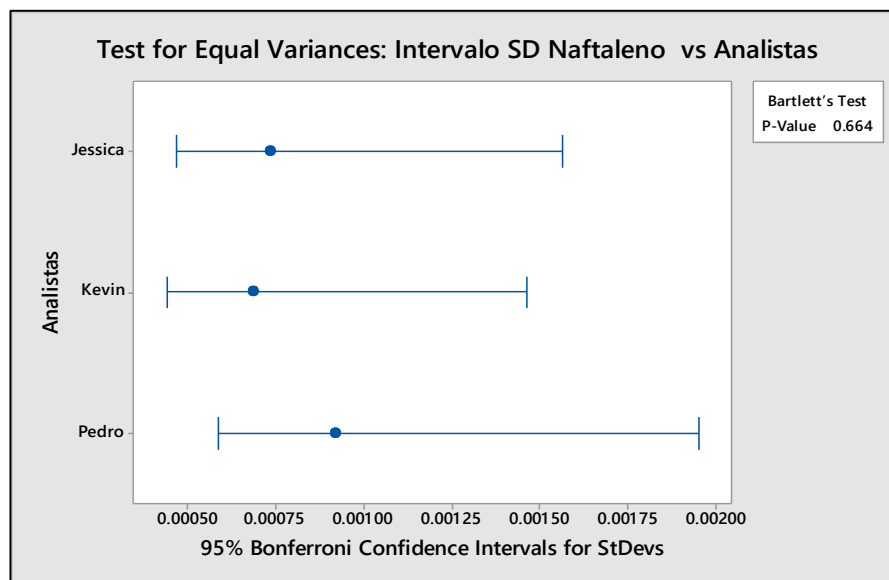


Fig. 6.23 Representación gráfica de la Prueba de Homogeneidad de Varianzas realizada a los PAHs (Naftaleno) para la muestra Compósito

Fuente: Elaboración propia

5. Test o prueba de significancia (ANOVA-ONE WAY), homogenidad de medias entre analistas.

Para verificar la equivalencia entre las medias de los analistas, esto es si los Analistas trabajan con la misma Media o promedio (tabla 6.33 y figura 6.24).

H0 : $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$

HA : $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$

Condición: Si Pvalue > 0.05

Conclusión: Los analistas trabajan con la misma Media en la determinación de PAHs (Naftaleno) en Agua de Consumo.

Tabla 6.33 Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada para los PAHs (Naftaleno) en la muestra Compósito

ANOVA unidireccional: Conc Naftaleno mg/L vs. ANALISTA					
Fuente	GL	SC	CM	F	P
Analista	2	0.000000	0.000000	0.11	0.892
Error	27	0.000017	0.000001		
Total	29	0.000017			

S = 0.0007864 R-cuad. = 0.84% R-cuad.(ajustado) = 0.00%

Nivel	N	Media	Desv.Est.	95% CI
Jessica	10	0.007859	0.000734	(0.007349, 0.008370)
Kevin	10	0.007819	0.000688	(0.007309, 0.008329)
Pedro	10	0.007698	0.000918	(0.007187, 0.008208)

Desv.Est. agrupada = 0.000786426

Conclusión: las Medias de los 03 analistas son estadísticamente iguales, ya que el **P value es mayor a 0.05 (0.892)**

Fuente: Elaboración propia

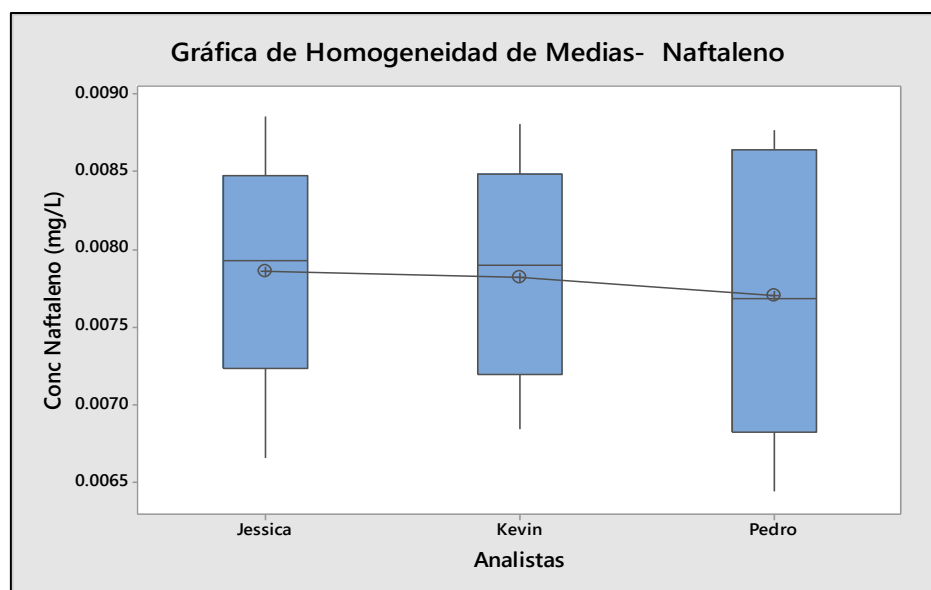


Fig. 6.24 Gráfica de Cajas para la Prueba de Homogeneidad de Medias (ANOVA de un factor) realizada a los PAHs (Naftaleno) para la muestra Compósito

Fuente: Elaboración propia

Se evidencia en la figura 6.24 que al ser los valores de p mayores a 0.05 en ambas pruebas (0.664 y 0.892) los datos son precisos.

6. Veracidad

Se evaluó este parámetro con la prueba T de 1 muestra, siendo la media Hipotética = 0,00800 mg/L.

Test o prueba de significancia (T-01 Muestras), homogeneidad de Media.

Para verificar la equivalencia de la Media de los valores obtenidos con un valor referencial.

H_0 : Prom1 = Valor Referencial

H_A : Prom1 \neq Valor Referencial

Condición: Si Pvalue > 0.05

Conclusión: El valor medio del Analista es estadísticamente igual al valor referencial.

Analista 1: Pedro Altamirano (tabla 6.34 y figura 6.25).

Tabla 6.34 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano en los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética						
Prueba de $\mu = 0.00800$ vs. $\mu \neq 0.00800$						
			Error			
			estándar de			
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T P
Conc	10	0.007698	0.000918	0.000290	(0.007041, 0.008355)	-1.04 0.325
Conclusión: La Media obtenida por el Analista es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.325) .						

Fuente: Elaboración propia

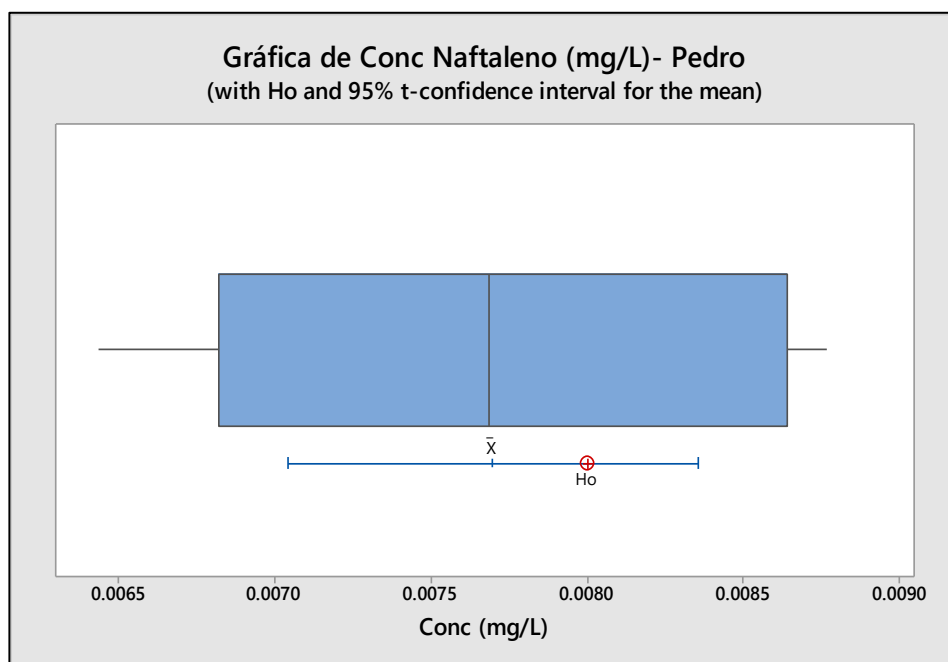


Fig. 6.25 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Pedro Altamirano con respecto a los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito

Fuente: Elaboración propia

Analista 2: Kevin Montoya (tabla 6.35 y figura 6.26).

Tabla 6.35 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya en los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética						
Prueba de $\mu = 0.00800$ vs. $\mu \neq 0.00800$						
			Error estándar de			
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media	IC de 95%	T P
Conc	10	0.007819	0.000688	0.000217	(0.007327, 0.008311)	-0.83 0.426
Conclusión: La Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el P value es mayor a 0.05 (0.426) .						

Fuente: Elaboración propia

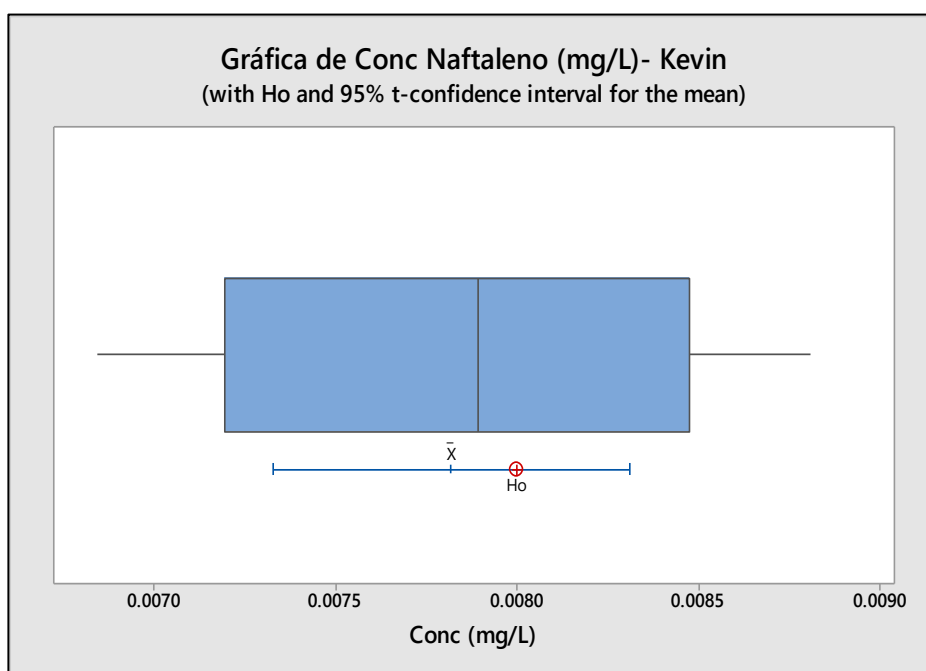


Fig. 6.26 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por el analista Kevin Montoya con respecto a los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito

Fuente: Elaboración propia

Analista 3: Jessica Miguel (tabla 6.36 y figura 6.27).

Tabla 6.36 Prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel en los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito

T de una muestra: Valores obtenidos vs Media Hipotética

Prueba de $\mu = 0.00800$ vs. $\mu \neq 0.00800$

				Error estándar de	IC de 95%	T	P
Variable	N	Media	Desv.Est.	la media			
Conc	10	0.007859	0.000734	0.000232	(0.007334, 0.008385)	-0.61	0.560

Conclusión: La Media obtenida por los del Analistas es estadísticamente igual al valor referencial, ya que el **P value es mayor a 0.05 (0.560)**.

Fuente: Elaboración propia

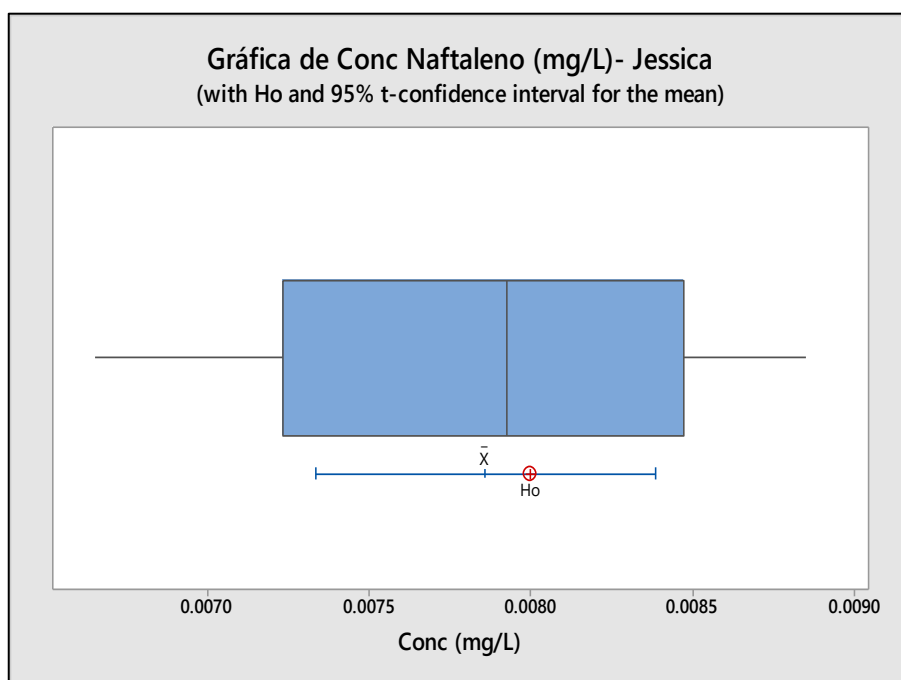


Fig. 6.27 Gráfica de Cajas de la prueba t de 1 muestra realizada a los resultados obtenidos por la analista Jessica Miguel con respecto a los PAHs (Naftaleno) para la muestra compósito

Fuente: Elaboración propia

Al ser los valores de p de los tres analistas mayores a 0.05 los datos obtenidos son veraces.

Como los datos evaluados en el valor de 0.00800 mg/L son exactos (precisos y veraces) el laboratorio puede reportar valores confiables hasta este rango de concentración.

6.3.7. Estimación de la Incertidumbre de la Medición

Se muestra en este capítulo, los pasos que fueron llevados a cabo para estimar la incertidumbre de la medición de los Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), (Naftaleno) por el método EPA 8270 D Rev. 04 Feb 2017. Se ha aplicado el modelo de propagación de errores. Los grupos de agua utilizados fueron: agua de uso y consumo humano, agua natural y agua residual. Los niveles de concentración utilizados y la estimación se muestran a continuación:

Descripción del Nivel y Grupo de agua

Parámetro:	PAH's (Naftaleno)	
	Nivel	Rango
Concentración:	I	Desde LCM hasta 0,00016 mg/L
Método:	EPA 8270 D (Rev 4 Feb 2007)	
Matriz:	Agua para uso y consumo humano	

Datos generales de trazabilidad

La trazabilidad es una secuencia ininterrumpida y documentada de calibraciones, ya sea de los reactivos, materiales y/o instrumentos para la determinación de las mediciones.

En esta sección hacemos un listado de los equipos, materiales y reactivos necesarios para la estimación de la incertidumbre.

1. Reactivos

El patrón de Naftaleno utilizado es el siguiente:

Producto	Lote	Valor	Pureza
Naphthalene	213091001	1971 mg/L	98.40%

2. Materiales

Los materiales utilizados son los siguientes:

Equipo	Código	Capacidad	Incertidumbre	División escala	Nro Certificado
Probeta graduada	IMV-1573	1000 mL	1.1	NA	MV-2034-2015
Vial de vidrio	CONC-1	2 y 5 MI	0.158	NA	CT - 3500-15
Micro jeringa	JER-8	10 µL	0.01	0.2	CT-5130-16
Micro jeringa	JER-2	100 µL	0.01	2	CT-5018-16
Micro jeringa	JER-3	250 µL	0.01	2.5	CT-4655-16
Micro jeringa	JER-5	50 µL	0.02	NA	CT-4660-16
Micro jeringa	JER-9	1000 µL	0.00002	0.02	CT-5132-16
Micro jeringa	JER-6	500 µL	0.01	10	CT-4658-16
Micro jeringa	JER-7	25 µL	0.01	0.5	CT-4663-16

3. Datos Experimentales

Curva de Calibración: Se muestra en la tabla 6.37.

Tabla 6. 37 Curva de calibración obtenida para el PAHs (Naftaleno)

X (mg/L)	Y
0.1	0.1041
0.2	0.1897
0.4	0.4016
1	1.0197
2	2.1256
3	3.0820
4	4.1964

Fuente: Elaboración propia

Volumen de concentrado	2 mL
Volumen de muestra	1000 mL
Temperatura de trabajo	19.9°C

Fuente: Elaboración propia

Resultados Analíticos del Personal de Laboratorio

Los resultados obtenidos por los analistas fueron los siguientes (tabla 6.38):

Valor teórico	0.00016 mg/L
---------------	--------------

Tabla 6.38 Valores obtenidos en el laboratorio para la precisión en las aguas de uso y consumo humano (Nivel I) para el PAHs (Naftaleno)

Nombre	Pedro Altamirano	Kevin Montoya	Jessica Miguel
Fecha	10/28/2016	10/28/2016	10/28/2016
01	0.00014	0.00018	0.00018
02	0.00017	0.00015	0.00013
03	0.00015	0.00016	0.00018
04	0.00016	0.00014	0.00015
05	0.00016	0.00017	0.00014
06	0.00017	0.00016	0.00018
07	0.00014	0.00017	0.00013
08	0.00013	0.00013	0.00018
09	0.00015	0.00015	0.00015
10	0.00017	0.00016	0.00017
P-Valor	0.791	0.905	0.356
Sentencia	Normal	Normal	Normal
n	10	10	10
Promedio	0.000154	0.000157	0.000159
Mediana	0.000155	0.00016	0.00016
Desv. Estand.	1.42984E-05	1.49443E-05	2.1318E-05
S robusto	0.000022239	0.000014826	2.9652E-05

Fuente: Elaboración propia

Valores representativos:

Valor central: **Promedio** **0.00015667**

Dispersión: **Desv. Est. Ponderada** **1.7149E-05**

Fuente: Elaboración propia

Estimación de la Incertidumbre Combinada y Expandida (Nivel I)

Para determinar la incertidumbre combinada y expandida se procedió de la siguiente manera:

1. ESPECIFICACIÓN DEL MENSURANDO

1.1 Definición del mensurando: Se refiere al valor medido

Para ello, se realiza una extracción con diclorometano, se concentra en atmosfera nitrogenada y se procede a lectura directa en el GC/MS.

1.2 Relación operativa

El cálculo de la concentración de PAH's en agua (para este caso el Naftaleno) se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$PAH's \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Lectura \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{concentraci\acute{o}n} (mL)}{V_{muestra} (mL)}$$

Donde:

Lectura (mg/L): Concentración en la curva de calibración del método de corrida cromatográfica.

V concentración: Volumen al que ha sido concentrada la muestra de agua analizada para su corrida cromatográfica.

V muestra: Volumen de muestra analizada.

1.3 Componentes que aportan a la incertidumbre

De acuerdo a la relación matemática para expresar el mensurando (concentración de PAH's), los componentes que aportan en la incertidumbre de PAH's (para este caso el Naftaleno) son los siguientes:

Nro	Componentes	Fuente
01	Sesgo	Analista
02	Dispersión	Analista
03	Lectura	GC/MS
04	Volumen conc	Concentrador
05	Volumen mue	Probeta

1.4 Relación operativa

A continuación, graficamos el diagrama de Ishikawa (figura 6.28) para mostrar los factores que aportan en la incertidumbre:

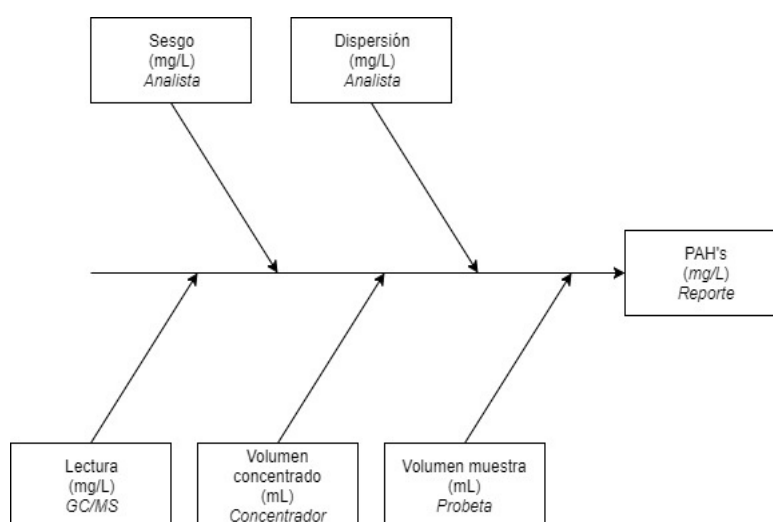


Fig. 6.28 Diagrama de Ishikawa para determinar cuáles son los factores que contribuyen en la Estimación de la Incertidumbre para los PAHs en agua (Naftaleno)

Fuente: Elaboración propia

Luego de ello para estimar la incertidumbre combinada debemos utilizar la ley de propagación de incertidumbres, la cual establece que la incertidumbre combinada es la suma de las incertidumbres de los componentes, las cuales se muestran a continuación:

2. ESTIMACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES ESTÁNDARES

A continuación, se procede a efectuar el cálculo de cada una las incertidumbres estándar.

2.1 Sesgo

Evaluado en base al valor referencial.

Valor central:	0.000156667	mg/L
Valor de referencia:	0.00016	mg/L (fortificado)
Número de datos:	10	

u sesgo	1.05409E-06	mg/L
---------	-------------	------

Fuente: Elaboración propia

2.2 Dispersión

Evaluada en base a la dispersión obtenida por los analistas participantes.

Dispensor	1.71486E-05	mg/L
Número de datos:	10	

u analista	5.42286E-06	mg/L
------------	-------------	------

Fuente: Elaboración propia

2.3 Lectura

Se procede a calcular, tomando en cuenta lo que interviene en el cálculo de la curva de calibración del cromatógrafo de gases, así como la propia curva.

La expresión matemática viene dada por:

$$u(\text{lectura}) = \sqrt{u(\text{regresión})^2 + u(\text{preparación STD})^2}$$

2.3.1. Regresión (tabla 6.39)

Curva de Calibración:

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

(Incertidumbre de la regresión de la curva)

Donde:

u(co): incertidumbre estándar de la lectura en el equipo (mg/L)

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$$

S: error típico de la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión

p: número de mediciones para determinar co

n: número de mediciones para la calibración

co: lectura de la muestra

c: valor del promedio de los diferentes estándares de calibración

cj: concentración del j estándar de calibración

B₁: variable x.

Tabla 6.39 Datos para la estimación de la incertidumbre de la regresión

X	Y	Y ajustado	error
0.1	0.104095743	0.091733252	0.012362492
0.2	0.189711833	0.196502948	-0.006791114
0.4	0.401611774	0.40604234	-0.004430566
1	1.019737629	1.034660517	-0.014922888
2	2.125555671	2.082357478	0.043198193
3	3.081969269	3.130054439	-0.04808517
4	4.196420454	4.177751401	0.018669053

Pendiente 1.047696961

Intercepto -0.013036445

X0	0.078333333	n	7
S2E	0.000993615	var(x)	2.309047619
b2	1.097668923	Prom(x)	1.528571429

u regresión	0.01571945	mg/L
-------------	------------	------

Fuente: Elaboración propia

2.3.2. Preparación de estándares:

Procedemos a determinar la incertidumbre de preparación del estándar donde se toma en cuenta el material de referencia y las jeringas utilizadas en la preparación de la curva (tablas 6.40).

Material de referencia (con el que se prepara la curva de calibración).

Se procede a calcular la incertidumbre:

Valor nominal	1971	mg/L
Pureza	98.40%	
Incertidumbre exp	31.536	mg/L
Factor de cobertura	2	
Incertidumbre	15.768	mg/L

$$C_f = C_i \times \frac{V_{alicuota}}{V_{alicuota} + V_{aforo}}$$

Microjeringas: A continuación, mostramos las microjeringas utilizadas y sus incertidumbres:

Tabla 6.40 Incertidumbres de las microjeringas utilizadas

Capacidad	Incertidumbre	Factor de cobertura	Inc. Estándar	division minima	Incer. Division	ncer. Microjeringa
10	0.01	2	0.005	0.2	0.057735027	0.057951129
100	0.01	2	0.005	2	0.577350269	0.577371919
250	0.01	2	0.005	2.5	0.721687836	0.721705157
50	0.02	2	0.01	NA	0	0.01
1000	0.00002	2	0.00001	0.02	0.005773503	0.005773511
500	0.01	2	0.005	10	2.886751346	2.886755676
25	0.01	2	0.005	0.5	0.144337567	0.144424144

Fuente: Elaboración propia

Incertidumbre preparación solución intermedia (tabla 6.41)

* Solución Madre	1971	mg/L
Incertidumbre:	15.768	mg/L
* Alícuota	8	uL
Incertidumbre:	0.057951129	uL
Aforo	992	uL
Incertidumbre:	0.005773511	uL

Tabla 6.41 Factores que intervienen en la estimación de la incertidumbre de la solución madre

Factor	Valor nominal	Coefficiente sensib	Incertidumbre	Resultado	15.768
Concentración	1971	0.008	15.768		
V alícuota	8	1.955232	0.057951129		
V aforo	992	0.015768	0.005773511		
				u sol. Madre	0.169561191

Fuente: Elaboración propia

Incertidumbre preparación de STD de calibración (tabla 6.42)

Tabla 6.42 Incertidumbre de los puntos de calibración de la curva utilizada

Tipo	Concentración	Alícuota	Aforo	Incert. Calibración microjeringa	Resolución	Incertidumbre microjeringa	Resultado	Incertidumbre STD curva
STD 1	0.1	2.5	997.5	0.01	0.2	0.057951129	0.0986	0.002513098
STD 2	0.2	5.0	995.0	0.01	0.2	0.057951129	0.1971	0.003107881
STD 3	0.4	10.0	990.0	0.01	0.2	0.057951129	0.3942	0.004804598
STD 4	1	25.0	975.0	0.01	0.5	0.144424144	0.9855	0.011963309
STD 5	2	50.0	950.0	0.02	NA	0.01	1.9710	0.021198460
STD 6	3	75.0	925.0	0.01	2.0	0.577371919	2.9565	0.038131436
STD 7	4	100.0	900.0	0.01	2.00	0.577371919	3.9420	0.047080061

Fuente: Elaboración propia

Valor de regresión 0.078333333

u prepar STD	0.002513098	mg/L
--------------	-------------	------

Rango de calibración (tabla 6.43):

Tabla 6.43 Incertidumbre del rango de calibración

Mínimo	Máximo	Incertidumbre
0	0.1	0.002513098
0.1	0.2	0.003996822
0.2	0.4	0.005722158
0.4	1	0.012892049
1	2	0.02434123
2	3	0.043627756
3	4	0.06058497
u Lectura	0.015919069	mg/L

Fuente: Elaboración propia

2.4 Volumen de concentración

Para ello procedemos a estimar la incertidumbre del concentrador con el que se midió el volumen de concentrado. La que viene dada por:

$$u(vol\ cc) = \sqrt{u(calibracion)^2 + u(temperatura)^2}$$

2.4.1 Calibración

Incertidumbre	0.158	mL
Factor de cobertura	2	

u calibración	0.079	mL
---------------	-------	----

2.4.2 Dilatación por temperatura

Valor nominal	2	mL
Temperatura de trabajo	20	°C
Temperatura de calibración	20	°C
Coeficiente de dilatación	2.10E-04	1/°C
Factor de cobertura	1.732050808	

u Calibración	2.42E-05	mL
---------------	----------	----

u Concentra	0.079000004	mL
-------------	-------------	----

2.5 Volumen de muestra:

A continuación, se muestra la estimación de la incertidumbre para la probeta de 1L con la que se ha medido el volumen de la muestra.

$$u(\text{volumen}) = \sqrt{u(\text{verificación})^2 + u(\text{calibración})^2 + u(\text{temperatura})^2}$$

2.5.1 Calibración

Incertidumbre 1.1 mL

Factor de cobertura 2

u calibración	0.55	mL
---------------	------	----

Fuente: Elaboración propia

2.5.2 Dilatación por temperatura

Valor nominal	1000	mL
Temperatura de trabajo	20	°C
Temperatura de calibración	20	°C
Coeficiente de dilatación	2.10E-04	1/°C
Factor de cobertura	1.732050808	

u Calibración	1.21E-05	mL
---------------	----------	----

2.5.3 Tolerancia

Tolerancia	5	mL
Factor de cobertura	1.732050808	

u calibración	2.886751346	mL
---------------	-------------	----

u Concentra	2.938703853	mL
-------------	-------------	----

3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA

A partir de las incertidumbres estimadas procedemos a calcular la incertidumbre combinada, tal como se muestra en la tabla 6.44.

Tabla 6.44 Componentes para estimar la incertidumbre combinada

Nro	Componentes	Valor nominal	Coef Cobertura	Incertidumbre	Resultado
01	Sesgo	*	1	1.05409E-06	0.000156667 mg/L
02	Dispersión	*	1	5.42286E-06	
03	Lectura	0.078333333	0.002	0.015919069	
04	Volumen conc	2	7.83333E-05	0.079000004	
05	Volumen mue	1000	1.56667E-07	2.938703853	

u combinada 3.29043E-05 mg/L

Fuente: Elaboración propia

4. ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE COBERTURA

Se determina el coeficiente de sensibilidad con los factores que influyen en la determinación del mensurado (tabla 6.45).

Tabla 6.45 Componentes para estimar el coeficiente de cobertura

Nro	Componentes	Coef Cobertura	Incertidumbre	Tipo Incertidum	Contribución	Denom. Parcial
01	Sesgo	1	1.05409E-06	A	9	1.37174E-25
02	Dispersión	1	5.42286E-06	A	9	9.60884E-23
03	Lectura	0.002	0.015919069	B	200	5.1376E-21
04	Volumen conc	7.83333E-05	0.079000004	B	200	7.33272E-24
05	Volumen mue	1.56667E-07	2.938703853	B	200	2.24647E-28
					Suma	5.24116E-21

K 1.970658961

Fuente: Elaboración propia

5. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

Con el factor de cobertura determinado procedemos a estimar la incertidumbre expandida.

u. combinada 3.29043E-05 mg/L
factor de cobertura 1.970658961

U expandida	0.00006	mg/L
Urelativa	37.50%	

Reporte:

(0.00016 ± 0.00006) mg/L

[0.0001 - 0.00022] mg/L

Valor reporte 0.00016 mg/L

Valor mínimo 0.00010 mg/L

Valor máximo 0.00022 mg/L

Factores de la Incertidumbre de Medición

En la figura 6.29 vemos la influencia de cada uno de los factores en la estimación de la incertidumbre en aguas de uso y consumo humano.

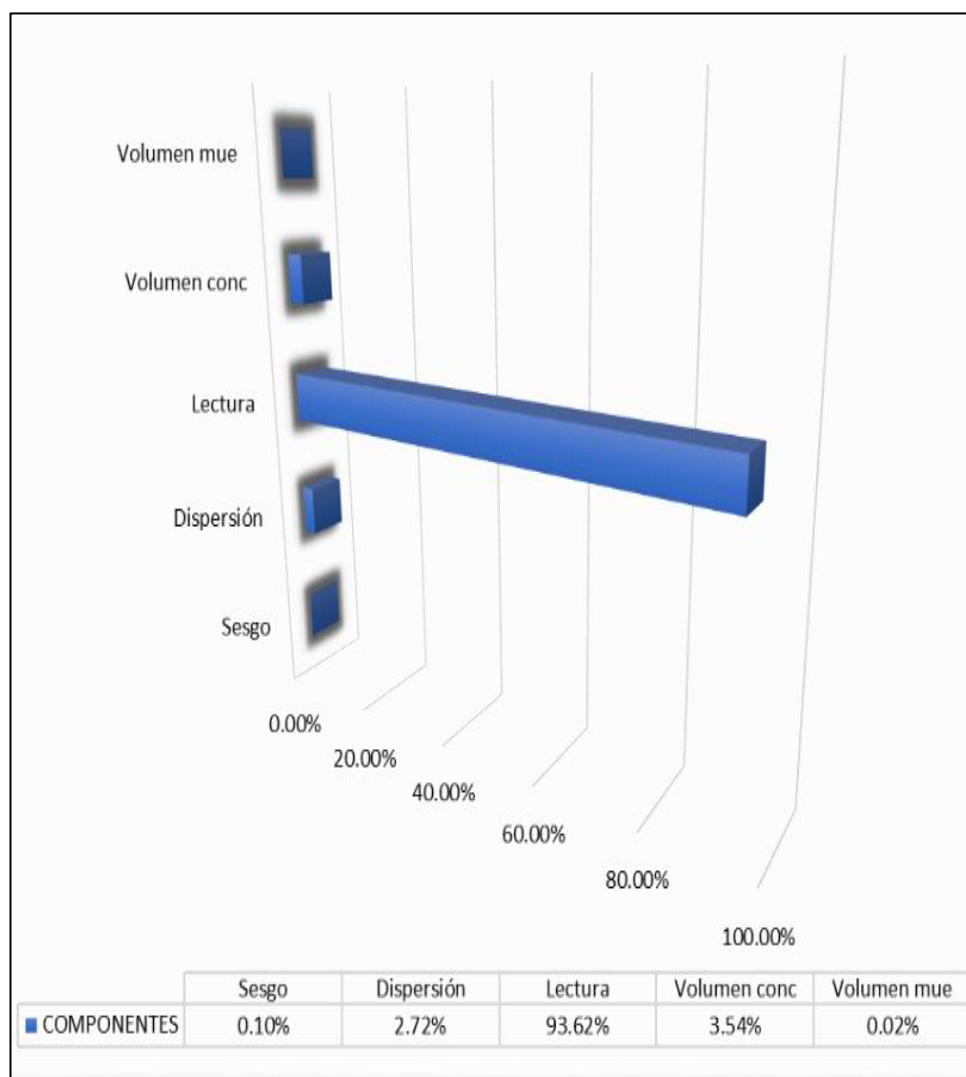


Fig. 6.29 Factores que contribuyen en la estimación de la Incertidumbre expandida en el Nivel I

Fuente: Elaboración propia

De manera similar se procede en la determinación de la incertidumbre en Aguas Naturales y Aguas Residuales, las cuales se muestran a continuación:

Parámetro:	PAH's (Naftaleno)		
Concentración:	Nivel	Rango	
	II	Desde	0,00016
		hasta	0,00080
		mg/L	
Método:	EPA 8270 D (Rev 4 Feb 2007)		
Matriz:	Agua Natural		

Resultados Analíticos del Personal de Laboratorio (tabla 6.46)

Valor teórico	0.00080 mg/L
----------------------	--------------

Tabla 6.46 Valores obtenidos en el laboratorio para la precisión en las aguas naturales (Nivel II) para el PAHs (Naftaleno)

Nombre	Pedro Altamirano	Kevin Montoya	Jessica Miguel
Fecha	10/28/2016	10/28/2016	10/28/2016
01	0.00087	0.00076	0.00088
02	0.00073	0.00088	0.00080
03	0.00077	0.00074	0.00068
04	0.00074	0.00083	0.00072
05	0.00083	0.00086	0.00076
06	0.00087	0.00085	0.00079
07	0.00073	0.00075	0.00086
08	0.00082	0.00078	0.00076
09	0.00084	0.00069	0.00069
10	0.00078	0.00078	0.00082
P-Valor	0.24	0.59	0.907
Sentencia	Normal	Normal	Normal
n	10	10	10
Promedio	0.000798	0.000792	0.000776
Mediana	0.0008	0.00078	0.000775
Desv. Estand.	5.51362E-05	6.08824E-05	6.7363E-05
S robusto	0.00007413	0.000066717	7.413E-05

Fuente: Elaboración propia

Estimación de la Incertidumbre Combinada y Expandida (Nivel II)

1. ESPECIFICACIÓN DEL MENSURANDO

1.1 Definición del mensurando.

Se realiza una extracción con diclorometano, se concentra en atmosfera nitrogenada y se procede a lectura directa al GC/MS.

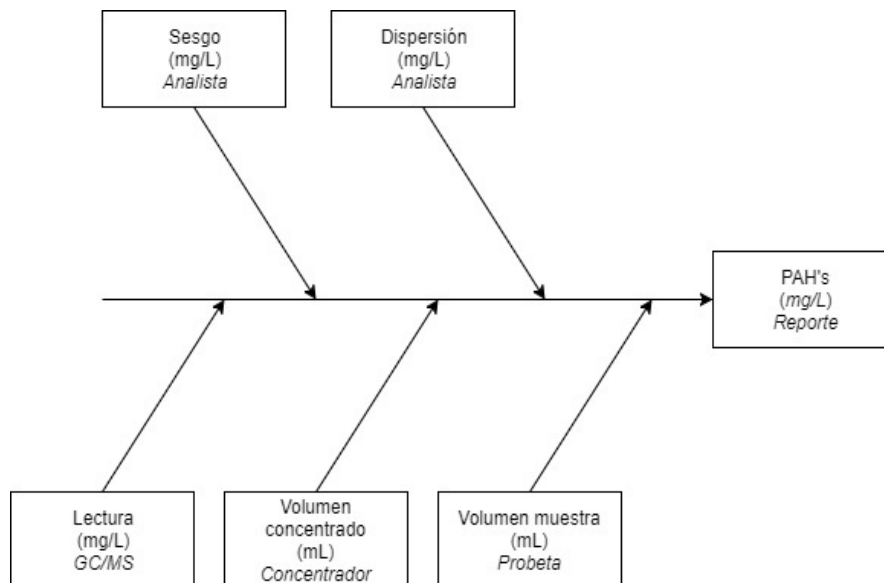
1.2 Relación operativa

$$PAH's \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Lectura \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{concentraci\acute{o}n} (mL)}{V_{muestra} (mL)}$$

1.3 Componentes que aportan a la incertidumbre

Nro	Componentes	Fuente
01	Sesgo	Analista
02	Dispersión	Analista
03	Lectura	GC/MS
04	Volumen conc	Concentrador
05	Volumen mue	Probeta

1.4 Mapa de interacción de componentes



Fuente: Elaboración propia

2. ESTIMACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES ESTÁNDARES

2.1 Sesgo

Valor central: 0.000788667 mg/L

Valor de referencia: 0.0008 mg/L (fortificado)

Número de datos: 10

u sesgo 3.58391E-06 mg/L

Fuente: Elaboración propia

2.2 Dispersión

Dispensor 6.13309E-05 mg/L

Número de datos: 10

u analista 1.93945E-05 mg/L

2.3 Lectura

$$u(\text{lectura}) = \sqrt{u(\text{regresión})^2 + u(\text{preparación STD})^2}$$

2.3.1. Regresión

Curva de Calibración:

X	Y	Y ajustado	Error
0.1	0.104095743	0.091733252	0.012362492
0.2	0.189711833	0.196502948	-0.006791114
0.4	0.401611774	0.40604234	-0.004430566
1	1.019737629	1.034660517	-0.014922888
2	2.125555671	2.082357478	0.043198193
3	3.081969269	3.130054439	-0.04808517
4	4.196420454	4.177751401	0.018669053

Pendiente 1.047696961
Intercepto -0.013036445

X0 0.394333333 n 7
S2E 0.000993615 var(x) 2.309047619
b2 1.097668923 Prom(x) 1.528571429

u regresión	0.014190254	mg/L
-------------	-------------	------

2.3.2. Preparación de estándares

Material de referencia

Valor nominal 197 mg/L
Pureza 98.40%
Incertidumbre exp 31.536 mg/L
Factor de cobertura 2
Incertidumbre 15.768 mg/L

$$C_f = C_i \times \frac{V_{alicuota}}{V_{alicuota} + V_{aforo}}$$

Microjeringas:

Capacidad	Incertidumbre	Factor de cobertura	Inc. Estándar	division mínima	Incer. Division	ncer. Microjeringa
10	0.01	2	0.005	0.2	0.057735027	0.057951129
100	0.01	2	0.005	2	0.577350269	0.577371919
250	0.01	2	0.005	2.5	0.721687836	0.721705157
50	0.02	2	0.01	NA	0	0.01
1000	0.00002	2	0.00001	0.02	0.005773503	0.005773511
500	0.01	2	0.005	10	2.886751346	2.886755676
25	0.01	2	0.005	0.5	0.144337567	0.144424144

Incertidumbre preparación solución intermedia

* Solución Madre 1971 mg/L
Incertidumbre: 15.768 mg/L

* Alícuota 8 uL

Incertidumbre: 0.057951129 uL

* Aforo 992 uL

Incertidumbre: 0.005773511 uL

Resumen

Factor	Valor nominal	Coficiente sensib	Incertidumbre	Resultado	15.768
Concentración	1971	0.008	15.768		
V alícuota	8	1.955232	0.057951129		
V aforo	992	0.015768	0.005773511	u sol. Madre	0.169561191

Incertidumbre preparación de STD de calibración

Tipo	Concentración	Alícuota	Aforo	Incert. Calibración microjeringa	Resolución	Incertidumbre microjeringa	Resultado	Incertidumbre STD curva
STD 1	0.1	2.5	997.5	0.01	0.2	0.057951129	0.0986	0.002513098
STD 2	0.2	5.0	995.0	0.01	0.2	0.057951129	0.1971	0.003107881
STD 3	0.4	10.0	990.0	0.01	0.2	0.057951129	0.3942	0.004804598
STD 4	1	25.0	975.0	0.01	0.5	0.144424144	0.9855	0.011963309
STD 5	2	50.0	950.0	0.02	NA	0.01	1.9710	0.021198460
STD 6	3	75.0	925.0	0.01	2.0	0.577371919	2.9565	0.038131436
STD 7	4	100.0	900.0	0.01	2.00	0.577371919	3.9420	0.047080061

Valor de regresión 0.394333333

u prepar STD 0.005722158 mg/L

Rango de calibración:

Mínimo	Máximo	Incertidumbre
0	0.1	0.002513098
0.1	0.2	0.003996822
0.2	0.4	0.005722158
0.4	1	0.012892049
1	2	0.02434123
2	3	0.043627756
3	4	0.06058497

u Lectura	0.015300536	mg/L
-----------	-------------	------

2.4 Volumen de concentración

2.4.1 Calibración

Incertidumbre	0.158	mL
Factor de cobertura	2	

u calibración	0.079	mL
---------------	-------	----

2.4.2 Dilatación por temperatura

Valor nominal	2	mL
Temperatura de trabajo	20	°C
Temperatura de calibración	20	°C
Coeficiente de dilatación	2.10E-04	1/°C
Factor de cobertura	1.732050808	

u Calibración	2.42E-05	mL
---------------	----------	----

u Concentra	0.079000004	mL
-------------	-------------	----

2.5 Volumen de muestra

2.5.1 Calibración

Incertidumbre	1.1	mL
---------------	-----	----

Factor de cobertura	2
---------------------	---

u calibración	0.55	mL
---------------	------	----

2.5.2 Dilatación por temperatura

Valor nominal	1000	mL
Temperatura de trabajo	20	°C
Temperatura de calibración	20	°C
Coeficiente de dilatación	2.10E-04	1/°C
Factor de cobertura	1.732050808	

u Calibración 1.21E-05 mL

2.5.3 Tolerancia

Tolerancia 5 mL
Factor de cobertura 1.732050808

u calibración 2.886751346 mL

u Concentra 2.938703853 mL

3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA

Tabla 6.47 Componentes para estimar la incertidumbre combinada

Nro	Componentes	Valor nominal	Coef Cobertura	Incertidumbre	Resultado
01	Sesgo	*	1	3.58391E-06	0.000788667 mg/L
02	Dispersión	*	1	1.93945E-05	
03	Lectura	0.394333333	0.002	0.015300536	
04	Volumen conc	2	0.000394333	0.079000004	
05	Volumen mue	1000	7.88667E-07	2.938703853	

u combinada 4.79714E-05 mg/L

4. ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE COBERTURA (tabla 6.48)

Tabla 6.48 Componentes para estimar el coeficiente de cobertura

Nro	Componentes	Coef Cobertura	Incertidumbre	Tipo Incertidum	Contribución	Denom. Parcial
01	Sesgo	1	3.58391E-06	A	9	1.83311E-23
02	Dispersión	1	1.93945E-05	A	9	1.57208E-20
03	Lectura	0.002	0.015300536	B	200	4.38446E-21
04	Volumen conc	0.000394333	0.079000004	B	200	4.70904E-21
05	Volumen mue	7.88667E-07	2.938703853	B	200	1.44267E-25
					Suma	2.48328E-20

K 1.971163885

5. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

u. combinada 4.79714E-05 mg/L

factor de cobertura 1.971163885

U expandida 0.00009 mg/L

Urelativa 11.25%

Reporte:

(0.0008 ± 0.00009) mg/L

[0.00071 - 0.00089] mg/L

Valor reporte 0.00080 mg/L

Valor mínimo 0.00071 mg/L

Valor máximo 0.00089 mg/L

Factores de la Incertidumbre de Medición (figura 6.30)

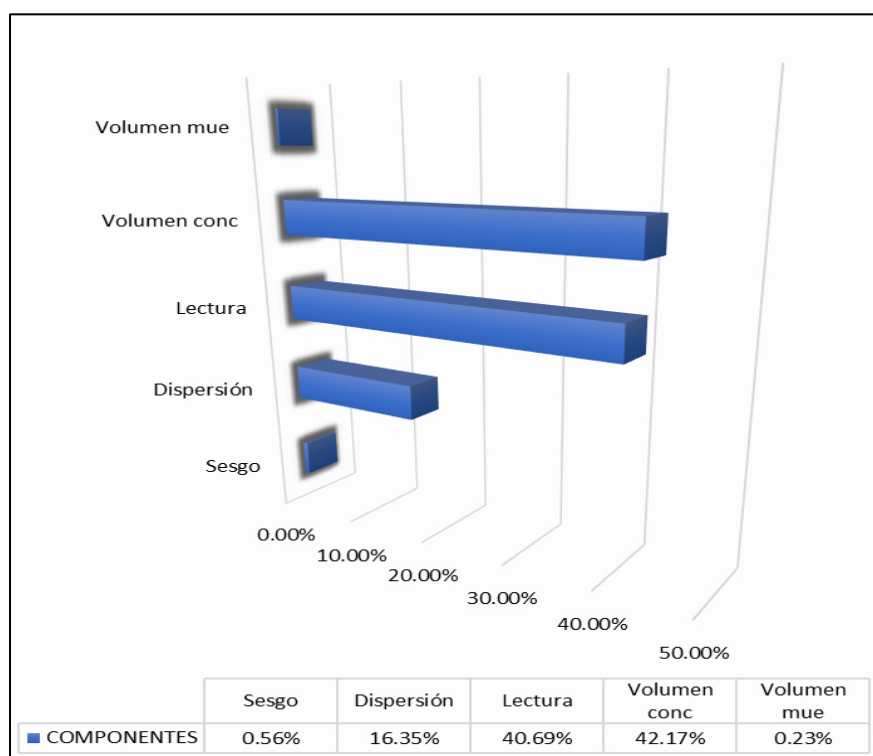


Fig. 6.30 Factores que contribuyen en la estimación de la Incertidumbre expandida en el Nivel II

Fuente: Elaboración propia

Parámetro:	PAH's (Naftaleno)		
	Nivel	Rango	
Concentración:	III	Desde	0,00080
		hasta	0,00700
		mg/L	
Método:	EPA 8270 D (Rev 4 Feb 2007)		
Matriz:	Agua Residual		

Resultados analíticos del personal de Laboratorio (tabla 6.49)

Valor teórico	0.00700 mg/L
----------------------	--------------

Tabla 6.49 Valores obtenidos en el laboratorio para la precisión en las aguas Residuales (Nivel II) para el PAHs (Naftaleno)

Nombre	Pedro Altamirano	Kevin Montoya	Jessica Miguel
Fecha	10/28/2016	10/28/2016	10/28/2016
01	0.00649	0.00657	0.00679
02	0.00718	0.00682	0.00711
03	0.00672	0.00734	0.00650
04	0.00732	0.00749	0.00733
05	0.00639	0.00669	0.00700
06	0.00729	0.00650	0.00718
07	0.00741	0.00713	0.00635
08	0.00691	0.00691	0.00664
09	0.00705	0.00721	0.00719
10	0.00676	0.00728	0.00696
P-Valor	0.672	0.675	0.597
Sentencia	Normal	Normal	Normal
n	10	10	10
Promedio	0.006952	0.006994	0.006905
Mediana	0.00698	0.00702	0.00698
Desv. Estand.	0.000356333	0.000344196	0.00032439
S robusto	0.000422541	0.000429954	0.00030393

Valores representativos:

Valor central: **Promedio** 0.00695033

Dispersión: **Desv. Est. Ponderada** 0.00034189

Estimación de la Incertidumbre Combinada y Expandida (Nivel III)

1. ESPECIFICACIÓN DEL MENSURANDO

1.1 Definición del mensurando:

Se realiza una extracción con diclorometano, se concentra en atmosfera nitrogenada y se procede a lectura directa al GC/MS.

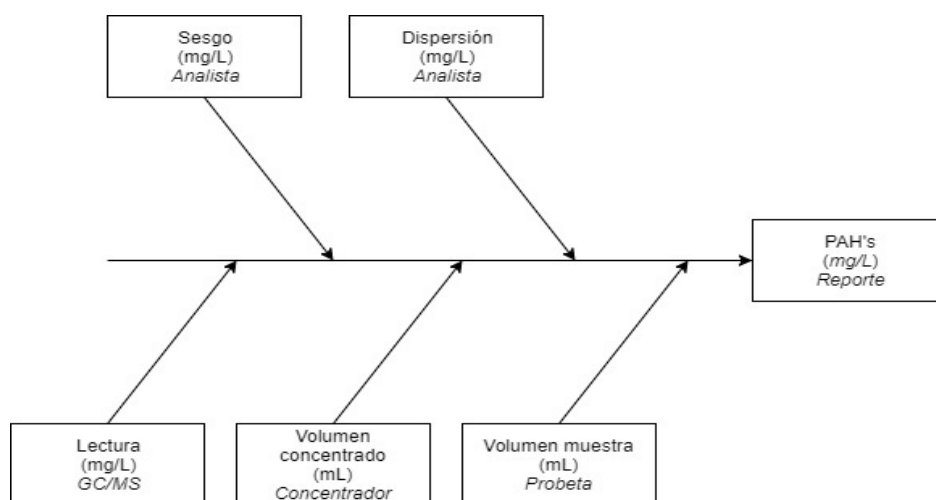
1.2 Relación operativa

$$PAH's \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Lectura \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{concentraci_n(mL)}}{V_{muestra(mL)}}$$

1.3 Componentes que aportan a la incertidumbre

Nro	Componentes	Fuente
01	Sesgo	Analista
02	Dispersión	Analista
03	Lectura	GC/MS
04	Volumen conc	Concentrador
05	Volumen mue	Probeta

1.4 Mapa de interacción de componentes



Fuente: Elaboración propia

2. ESTIMACIÓN DE LAS INCERTIDUMBRES ESTÁNDARES

2.1 Sesgo

Valor central: 0.006950333 mg/L

Valor de referencia: 0.007 mg/L

Número de datos: 10

u sesgo	1.5706E-05g	mg/L
---------	-------------	------

2.2 Dispersión

Evaluada en base a la dispersión obtenida por los analistas participantes.

Dispensor 0.000341893 mg/L

Número de datos: 10

u analista	0.000108116	mg/L
------------	-------------	------

2.3 Lectura

2.3.1. Regresión

Curva de Calibración:

X	Y	Y ajustado	error
0.1	0.104095743	0.091733252	0.012362492
0.2	0.189711833	0.196502948	-0.006791114
0.4	0.401611774	0.40604234	-0.004430566
1	1.019737629	1.034660517	-0.014922888
2	2.125555671	2.082357478	0.043198193
3	3.081969269	3.130054439	-0.04808517
4	4.196420454	4.177751401	0.018669053

Pendiente 1.047696961

Intercepto -0.013036445

X0	3.475166667	n	7
S2E	0.000993615	var(x)	2.309047619
b2	1.097668923	Prom(x)	1.528571429

u regresión	0.018480409	mg/L
-------------	-------------	------

2.3.2. Preparación de estándares:

Microjeringas:

Capacidad	Incertidumbre	Factor de cobertura	Inc. Estándar	division minima	Incer. Division	ncer. Microjerin
10	0.01	2	0.005	0.2	0.057735027	0.057951129
100	0.01	2	0.005	2	0.577350269	0.577371919
250	0.01	2	0.005	2.5	0.721687836	0.721705157
50	0.02	2	0.01	NA	0	0.01
1000	0.00002	2	0.00001	0.02	0.005773503	0.005773511
500	0.01	2	0.005	10	2.886751346	2.886755676
25	0.01	2	0.005	0.5	0.144337567	0.144424144

Incertidumbre preparación solución intermedia

* Solución Madre 1971 mg/L

Incertidumbre: 15.768 mg/L

* Alícuota 8 uL

Incertidumbre: 0.057951129 uL

* Aforo 992 uL

Incertidumbre: 0.005773511 uL

Resumen

Factor	Valor nominal	Coficiente sensib	Incertidumbre	Resultado	15.768
Concentración	1971	0.008	15.768		
V alicuota	8	1.955232	0.057951129		
V aforo	992	0.015768	0.005773511		

u sol. Madre	0.169561191
--------------	-------------

Incertidumbre preparación de STD de calibración

Tipo	Concentración	Alicuota	Aforo	Incert. Calibración microjeringa	Resolución	Incertidumbre microjeringa	Resultado	Incertidumbre STD curva
STD 1	0.1	2.5	997.5	0.01	0.2	0.057951129	0.0986	0.002513098
STD 2	0.2	5.0	995.0	0.01	0.2	0.057951129	0.1971	0.003107881
STD 3	0.4	10.0	990.0	0.01	0.2	0.057951129	0.3942	0.004804598
STD 4	1	25.0	975.0	0.01	0.5	0.144424144	0.9855	0.011963309
STD 5	2	50.0	950.0	0.02	NA	0.01	1.9710	0.021198460
STD 6	3	75.0	925.0	0.01	2.0	0.577371919	2.9565	0.038131436
STD 7	4	100.0	900.0	0.01	2.00	0.577371919	3.9420	0.047080061

Valor de regresión 3.475166667

u prepar STD 0.06058497 mg/L

Rango de calibración

Mínimo	Máximo	Incertidumbre
0	0.1	0.002513098
0.1	0.2	0.003996822
0.2	0.4	0.005722158
0.4	1	0.012892049
1	2	0.02434123
2	3	0.043627756
3	4	0.06058497

u Lectura 0.063340856 mg/L

2.4 Volumen de concentración

2.4.1 Calibración

Incertidumbre 0.158 mL
Factor de cobertura 2

u calibración 0.079 mL

2.4.2 Dilatación por temperatura

Valor nominal 2 mL
Temperatura de trabajo 20 °C

Temperatura de calibración	20	°C
Coeficiente de dilatación	2.10E-04	1/°C
Factor de cobertura	1.732050808	

u Calibración	2.42E-05	mL
---------------	----------	----

u Concentra	0.079000004	mL
-------------	-------------	----

2.5 Volumen de muestra

2.5.1 Calibración

Incertidumbre	1.1	mL
Factor de cobertura	2	

u calibración	0.55	mL
---------------	------	----

2.5.2 Dilatación por temperatura

Valor nominal	1000	mL
Temperatura de trabajo	20	°C
Temperatura de calibración	20	°C
Coeficiente de dilatación	2.10E-04	1/°C
Factor de cobertura	1.732050808	

u Calibración	1.21E-05	mL
---------------	----------	----

2.5.3 Tolerancia

Tolerancia	5	mL
Factor de cobertura	1.732050808	

u calibración	2.886751346	mL
---------------	-------------	----

u Concentra	2.938703853	mL
-------------	-------------	----

3. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE COMBINADA (tabla 6.50)

Tabla 6.50 Componentes para estimar la incertidumbre combinada

Nro	Componentes	Valor nominal	Coef Cobertura	Incertidumbre	Resultado
01	Sesgo	*	1	1.5706E-05	0.006950333 mg/L
02	Dispersión	*	1	0.000108116	
03	Lectura	3.475166667	0.002	0.063340856	
04	Volumen conc	2	0.003475167	0.079000004	
05	Volumen mue	1000	6.95033E-06	2.938703853	

u combinada 0.000322137 mg/L

4. ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE DE COBERTURA (tabla 6.51)

Tabla 6.51 Componentes para estimar el coeficiente de cobertura

Nro	Componentes	Coef Cobertura	Incertidumbre	Tipo Incertidum	Contribución	Denom. Parcial
01	Sesgo	1	1.5706E-05	A	9	6.7611E-21
02	Dispersión	1	0.000108116	A	9	1.51816E-17
03	Lectura	0.002	0.063340856	B	200	1.28773E-18
04	Volumen conc	0.003475167	0.079000004	B	200	2.84041E-17
05	Volumen mue	6.95033E-06	2.938703853	B	200	8.70193E-22
					Suma	4.48811E-17

K 1.969939406

5. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA

u. combinada 0.000322137 mg/L

factor de cobertura 1.969939406

U expandida 0.00063 mg/L

Urelativa 9.00%

Reporte: (0.007 ± 0.00063) mg/L

[0.00637 - 0.00763] mg/L

Valor reporte	0.00700	mg/L
Valor mínimo	0.00637	mg/L
Valor máximo	0.00763	mg/L

Factores de la Incertidumbre de medición (figura 6.31)

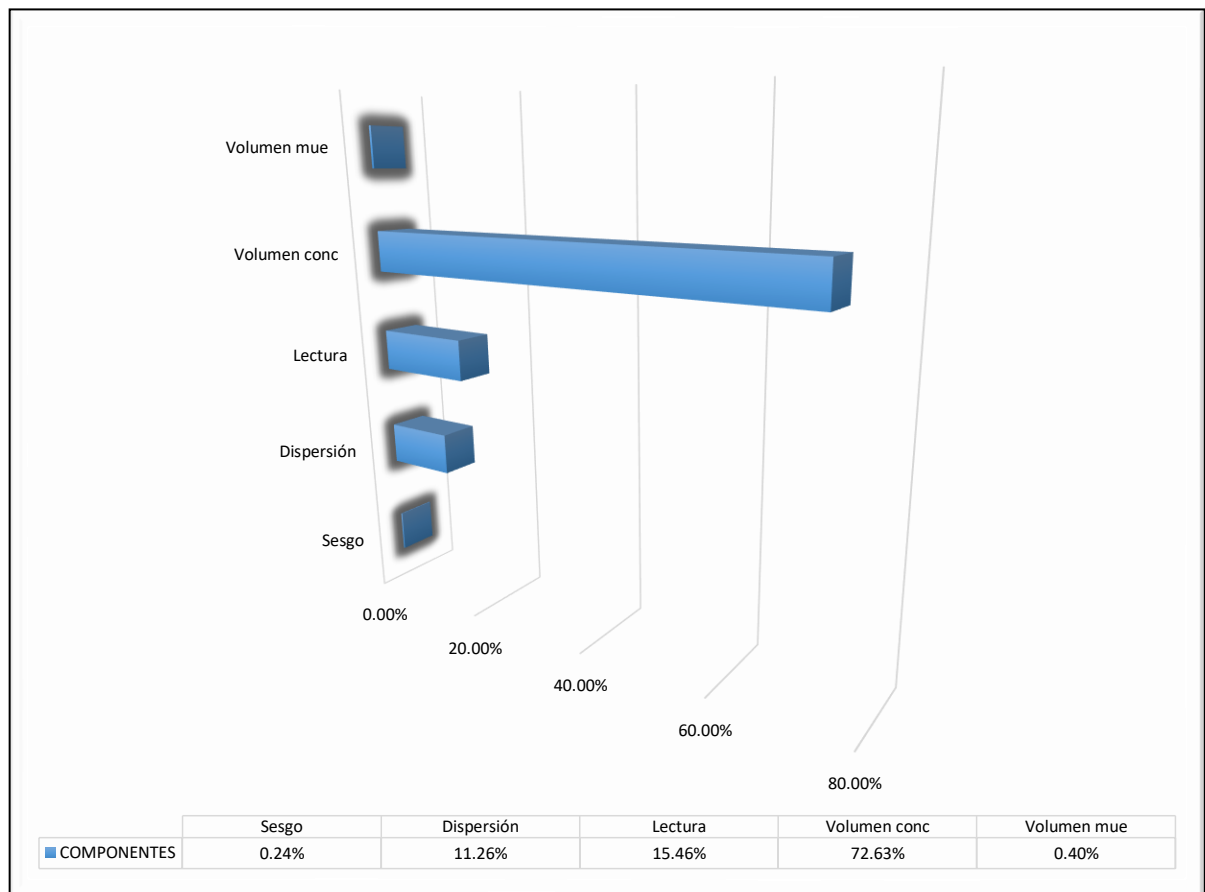


Fig. 6.31 Factores que contribuyen en la estimación de la Incertidumbre expandida en el Nivel III

Fuente: Elaboración propia

Luego de estimar las incertidumbres para los 3 grupos de aguas (en 3 niveles consecutivos) presentamos el siguiente resumen:

La incertidumbre se determinó en tres niveles de concentración, en matriz fortificada:

Nivel I	Agua para uso y consumo humano
Nivel II	Agua Natural
Nivel III	Agua residual

Los analistas participantes fueron:

ANALISTA A - Pedro Altamirano
ANALISTA B - Kevin Montoya
ANALISTA C - Jessica Miguel

Se hizo un tratamiento de los datos previo a la evaluación de la incertidumbre tanto numérica y gráficamente.

1. Los resultados de incertidumbre fueron como sigue:

Tabla 6.52 Incertidumbres y rangos de concentración obtenidos para cada tipo de matriz de agua analizado

Nivel (mg/L)	Nivel I	Nivel II	Nivel III
	0.00016	0.00080	0.00700
U (mg/L) ±	0.00006	0.00009	0.00063
Limites (mg/L)	[0.00010 - 0.00022] mg/L	[0.00071 - 0.00089] mg/L	[0.00637 - 0.00763] mg/L

Fuente: Elaboración propia

La incertidumbre encontrada tiene un comportamiento ascendente en un rango de 0,00010 mg/L a 0.00763 mg/L.

Se observa además que en las gráficas de presupuesto de incertidumbre los factores que más influyen son la lectura del equipo (aguas de uso y consumo humano, agua natural), seguida por el volumen de concentrado (que viene a ser el factor mayoritario en las aguas residuales), la dispersión, el sesgo y finalmente el volumen de la muestra.

Con los resultados obtenidos procedemos a elaborar la figura 6.32 para la estimación de la incertidumbre en las muestras:

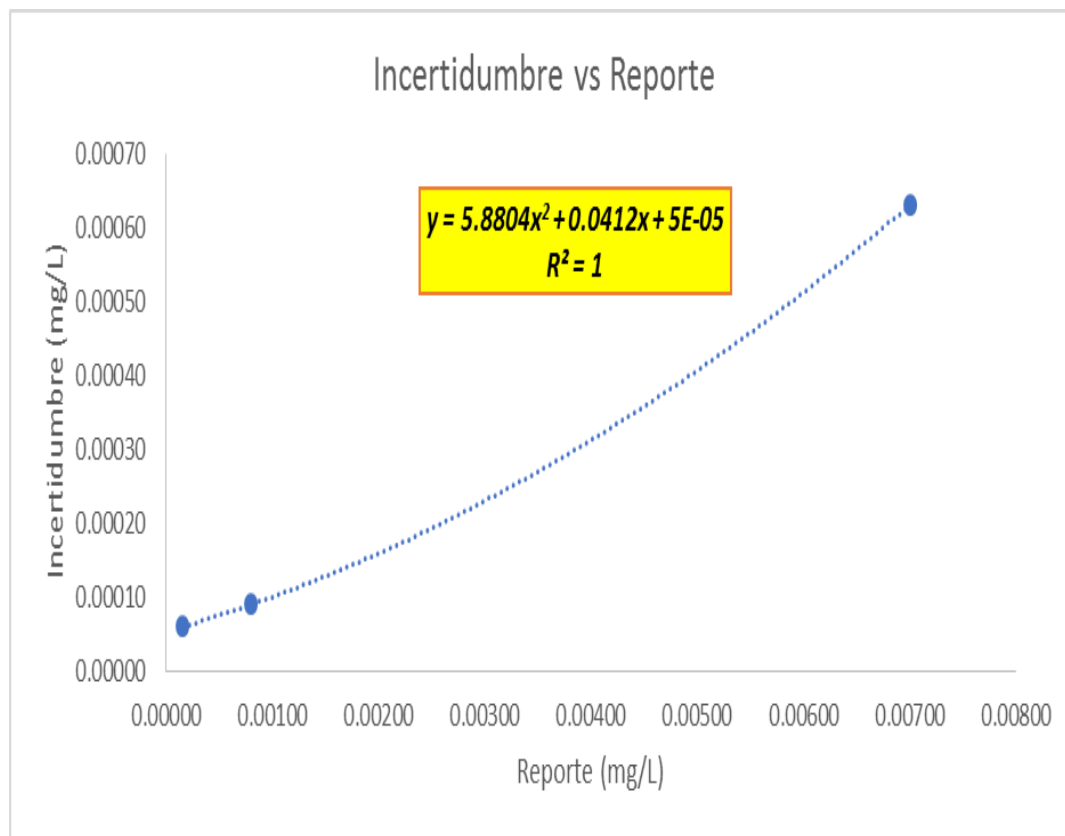


Fig. 6.32 Relación obtenida entre la Incertidumbre Expandida y el resultado a ser reportado (en unidades de mg/L), se observa una relación cuadrática

Fuente: Elaboración propia

Validación del modelo de asociación de incertidumbre

Una vez hallada la ecuación de la gráfica que estima la incertidumbre en las muestras, procedemos a validarla. Para ello se evalúa con el valor de 0.00200 mg/L, lo cual mostramos a continuación en la tabla 6.53.

Tabla 6.53 Incertidumbres obtenida para una muestra analizada cuyo valor de concentración (mesurando) fue de 0.00200 (mg/L), el cual se ha obtenido utilizando la ecuación de la gráfica de la figura 6.32

Concentración	Incertidumbre	Situación
0.00016	0.00006	Ok
0.00080	0.00009	Ok
0.00700	0.00063	Ok
0.00200	0.00016	

Fuente: Elaboración propia

Se observa además que a una concentración de 0.00016 mg/L de Naftaleno su incertidumbre asociada es de 0.00006 (37.5% del valor reportado), para una concentración de 0.00080 su incertidumbre asociada es de 0.00009 (11.25% del valor reportado) y para una concentración de 0.00700 su incertidumbre asociada es de 0.00063 (9.0% del valor reportado), es decir que a medida que se eleva el valor de concentración del mensurando la incertidumbre asociada tenderá a bajar.

6.3.8 Resultados Experimentales (se presentan en las tablas 6.54 a la 6.59)

Tabla 6.54 Límite de Detección y Cuantificación obtenidos para cada analito que constituyen los PAHs analizados

Compuesto	Límite de Detección (mg/L)	Límite de Cuantificación (mg/L)
Naftaleno	0.00003	0.00009
Acenaftileno	0.00003	0.00009
Acenafteno	0.00003	0.00009
Fluoreno	0.00003	0.00008
Fenantreno	0.00003	0.00009
Antraceno	0.00003	0.00009
Fluoranteno	0.00003	0.00009
Pireno	0.00003	0.00009
Benzo(a)antraceno	0.00003	0.00009
Criseno	0.00003	0.00008
Benzo(b)fluoranteno	0.00003	0.00009
Benzo(k)fluoranteno	0.00003	0.00009
Benzo(a)pireno	0.00003	0.00009
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.00002	0.00008
Dibenzo(a,h)antraceno	0.00003	0.00009
Benzo(g,h,i)perileno	0.00003	0.00010

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6.55 Rango de Trabajo del Instrumento obtenido para cada analito que constituyen los PAHs analizados

Compuesto	Pendiente de la Curva	Intercepto de la Curva	Coeficiente de Correlación (R^2)	Análisis de Regresión		Correlación (X,Y)	Normalidad de los Residuos (p Value)
				p Value X	p Value Y		
Naftaleno	1.0477	-0.0130	0.9997	0.296	0.290	2.419	0.810
Acenaftileno	0.9851	-0.0013	0.9998	0.296	0.299	2.275	0.756
Acenafteno	1.1493	-0.0149	0.9999	0.296	0.297	2.654	0.680
Fluoreno	1.1698	-0.0181	0.9995	0.296	0.284	2.701	0.894
Fenantreno	1.1469	-0.0469	0.9987	0.296	0.243	2.648	0.110
Antraceno	1.1392	-0.0316	0.9996	0.296	0.264	2.630	0.096
Fluoranteno	1.2108	-0.0307	0.9996	0.296	0.277	2.796	0.829
Pireno	1.2505	-0.0265	0.9997	0.296	0.271	2.888	0.477
Benzo(a)antraceno	1.1122	-0.0389	0.9993	0.296	0.272	2.568	0.494
Criseno	1.1352	0.0155	0.9996	0.296	0.304	2.621	0.163
Benzo(b)fluoranteno	1.0103	-0.0369	0.9996	0.296	0.280	2.333	0.531
Benzo(k)fluoranteno	1.2016	-0.0073	0.9994	0.296	0.288	2.775	0.419
Benzo(a)pireno	1.0578	-0.0435	0.9996	0.296	0.290	2.442	0.330
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1.2256	-0.0556	0.9995	0.296	0.276	2.830	0.380
Dibenzo(a,h)antraceno	0.9670	-0.0512	0.9996	0.296	0.267	2.233	0.710
Benzo(g,h,i)perileno	1.1076	-0.0430	0.99980	0.296	0.276	2.558	0.350

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6.56 Rango de Trabajo del Método obtenido para cada analito que constituyen los PAHs analizados

Compuesto	Normalidad de Datos (p value)	Precisión (Conc Fortificada= 0.00800 mg/L)		Veracidad (Prueba t) Valor Referencial= 0.00800mg/L		
		Muestra Compósito		p Value Analista 1	p Value Analista 2	p Value Analista 3
		Prueba de Barlettss (p Value)	Anova de un Factor (p Value)			
Naftaleno	0.121	0.664	0.892	0.325	0.426	0.560
Acenaftileno	0.675	0.986	0.903	0.417	0.306	0.189
Acenafteno	0.069	0.947	0.903	0.964	0.869	0.976
Fluoreno	0.218	0.965	0.848	0.954	0.382	0.683
Fenantreno	0.344	0.871	0.709	0.932	0.703	0.287
Antraceno	0.069	0.524	0.943	0.440	0.502	0.787
Fluoranteno	0.478	0.892	0.977	0.771	0.982	0.937
Pireno	0.799	0.979	0.983	0.330	0.234	0.359
Benzo(a)antraceno	0.117	0.974	0.847	0.358	0.512	0.861
Criseno	0.323	0.993	0.950	0.526	0.829	0.776
Benzo(b)fluoranteno	0.072	0.932	0.955	0.659	0.586	0.864
Benzo(k)fluoranteno	0.154	0.979	0.998	0.723	0.761	0.770
Benzo(a)pireno	0.085	0.870	0.707	0.935	0.356	0.298
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.543	0.921	0.642	0.161	0.349	0.766
Dibenzo(a,h)antraceno	0.618	0.901	0.952	0.952	0.728	0.893
Benzo(g,h,i)perileno	0.223	0.903	0.998	0.504	0.466	0.536

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6. 57 Precisión obtenida de los datos para cada analito que constituyen los PAHs analizados (Prueba de Barlett y Anova de un factor)

Compuesto	Normalidad de Datos (p value)	Precisión (Conc Fortificada= 0.00016 mg/L)		Normalidad de Datos (p value)	Precisión (Conc Fortificada= 0.00080 mg/L)		Normalidad de Datos (p value)	Precisión (Conc Fortificada= 0.00700 mg/L)	
		Agua de Consumo			Agua Natural			Agua Residual	
		Prueba de Barlettss (p Value)	Anova de un Factor (p Value)		Prueba de Barlettss (p Value)	Anova de un Factor (p Value)		Prueba de Barlettss (p Value)	Anova de un Factor (p Value)
Naftaleno	0.273	0.403	0.824	0.344	0.871	0.709	0.218	0.965	0.848
Acenaftileno	0.323	0.993	0.950	0.072	0.932	0.955	0.550	0.507	0.987
Acenafteno	0.365	0.992	0.929	0.328	0.816	0.969	0.096	0.990	0.979
Fluoreno	0.121	0.798	0.975	0.103	0.819	0.895	0.554	0.989	0.963
Fenantreno	0.210	0.780	0.919	0.563	0.963	0.983	0.281	0.901	0.864
Antraceno	0.421	0.875	0.810	0.512	0.961	0.982	0.488	0.974	0.998
Fluoranteno	0.144	0.970	0.990	0.588	0.926	0.944	0.100	0.861	0.794
Pireno	0.148	0.982	0.962	0.611	0.911	0.992	0.198	0.857	0.976
Benzo(a)antraceno	0.434	0.400	0.742	0.385	0.961	0.609	0.341	0.883	0.854
Criseno	0.073	0.818	0.807	0.381	0.997	0.750	0.171	0.638	0.755
Benzo(b)fluoranteno	0.113	0.980	0.627	0.319	0.928	0.948	0.424	0.675	0.585
Benzo(k)fluoranteno	0.060	0.851	0.845	0.385	0.738	0.869	0.341	0.717	0.467
Benzo(a)pireno	0.618	0.901	0.952	0.543	0.921	0.642	0.085	0.870	0.707
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.124	0.956	0.639	0.431	0.904	0.831	0.322	0.981	0.973
Dibenzo(a,h)antraceno	0.478	0.892	0.977	0.799	0.979	0.983	0.117	0.974	0.847
Benzo(g,h,i)perileno	0.069	0.947	0.991	0.675	0.986	0.903	0.121	0.664	0.892

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6.58 Veracidad obtenida de los datos para cada analito que constituyen los PAHs analizados (Prueba t de una muestra)

Compuesto	Veracidad (Prueba t) Agua de Consumo Valor Referencial= 0.00016mg/L			Veracidad (Prueba t) Agua Natural Valor Referencial= 0.00080mg/L			Veracidad (Prueba t) Agua Residual Valor Referencial= 0.00700mg/L		
	p Value	p Value	p Value	p Value	p Value	p Value	p Value	p Value	p Value
	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 1	Analista 2	Analista 3
Naftaleno	0.217	0.541	0.885	0.932	0.703	0.287	0.683	0.954	0.382
Acenaftileno	0.526	0.829	0.776	0.659	0.586	0.864	0.698	0.780	0.884
Acenafteno	0.988	0.600	0.896	0.521	0.804	0.665	0.629	0.558	0.463
Fluoreno	0.582	0.461	0.503	0.279	0.278	0.485	0.445	0.252	0.332
Fenantreno	0.310	0.681	0.319	0.231	0.331	0.336	0.432	0.170	0.461
Antraceno	0.342	0.895	0.686	0.369	0.295	0.344	0.448	0.433	0.486
Fluoranteno	0.423	0.585	0.861	0.439	0.451	0.213	0.943	0.485	0.843
Pireno	0.504	0.331	0.536	0.418	0.363	0.295	0.906	0.754	0.665
Benzo(a)antraceno	0.715	0.533	0.621	0.483	0.644	0.085	0.720	0.958	0.513
Criseno	0.791	0.788	0.335	0.348	0.445	0.102	0.519	0.280	0.784
Benzo(b)fluoranteno	0.187	0.840	0.535	0.241	0.507	0.312	0.212	0.916	0.247
Benzo(k)fluoranteno	0.904	0.954	0.443	0.865	0.377	0.673	0.088	0.360	0.986
Benzo(a)pireno	0.952	0.728	0.893	0.766	0.161	0.349	0.935	0.356	0.298
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.936	0.364	0.246	0.398	0.805	0.332	0.323	0.233	0.383
Dibenzo(a,h)antraceno	0.771	0.982	0.937	0.330	0.234	0.359	0.358	0.512	0.383
Benzo(g,h,i)perileno	0.869	0.976	0.964	0.189	0.417	0.306	0.560	0.325	0.426

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6.59 Incertidumbre expandida e intervalos de concentración para cada nivel analizado, de cada analito que constituyen los PAHs analizados

Compuesto	Ecuación de la Recta Incertidumbre vs Reporte	Nivel de Concentración 1 (0.00016 mg/L)			Nivel de Concentración 2 (0.00080 mg/L)			Nivel de Concentración 3 (0.00700 mg/L)		
		Valor de Incertidumbre	Límite Inferior	Límite Superior	Valor de Incertidumbre	Límite Inferior	Límite Superior	Valor de Incertidumbre	Límite Inferior	Límite Superior
Naftaleno	$5.8804X^2+0.0412X+0.00005$	0.00006	0.00010	0.00022	0.00009	0.00071	0.00089	0.00063	0.00637	0.00763
Acenaftileno	$8.8721X^2+0.0227X+0.0001$	0.00010	0.00006	0.00026	0.00012	0.00068	0.00092	0.00069	0.00631	0.00769
Acenafteno	$6.5878X^2+0.0406X+0.00007$	0.00008	0.00008	0.00024	0.00011	0.00069	0.00091	0.00068	0.00632	0.00768
Fluoreno	$5.7183X^2+0.057X+0.00007$	0.00008	0.00008	0.00024	0.00012	0.00068	0.00092	0.00075	0.00625	0.00775
Fenantreno	$7.2952X^2+0.0399X+0.0001$	0.00012	0.00004	0.00028	0.00015	0.00065	0.00095	0.00075	0.00625	0.00775
Antraceno	$2.4907X^2+0.0757X+0.00006$	0.00007	0.00009	0.00023	0.00012	0.00068	0.00092	0.00071	0.00629	0.00771
Fluoranteno	$6.6615X^2+0.0561X+0.00006$	0.00007	0.00009	0.00023	0.00011	0.00069	0.00091	0.00078	0.00622	0.00778
Pireno	$4.1413X^2+0.0741X+0.00005$	0.00006	0.00010	0.00022	0.00011	0.00069	0.00091	0.00077	0.00623	0.00777
Benzo(a)antraceno	$7.0594X^2+0.0401X+0.00008$	0.00009	0.00007	0.00025	0.00012	0.00068	0.00092	0.00071	0.00629	0.00771
Criseño	$5.7183X^2+0.057X+0.00006$	0.00007	0.00009	0.00023	0.00011	0.00069	0.00091	0.00074	0.00626	0.00774
Benzo(b)fluoranteno	$3.1981X^2+0.0751X+0.00006$	0.00007	0.00009	0.00023	0.00012	0.00068	0.00092	0.00074	0.00626	0.00774
Benzo(k)fluoranteno	$6.8236X^2+0.0403X+0.00008$	0.00009	0.00007	0.00025	0.00012	0.00068	0.00092	0.00070	0.00630	0.00770
Benzo(a)pireno	$4.5392X^2+0.0581X+0.00006$	0.00007	0.00009	0.00023	0.00011	0.00069	0.00091	0.00069	0.00631	0.00769
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$5.9541X^2+0.0568X+0.00007$	0.00008	0.00008	0.00024	0.00012	0.00068	0.00092	0.00076	0.00624	0.00776
Dibenzo(a,h)antraceno	$2.2549X^2+0.076X+0.00006$	0.00007	0.00009	0.00023	0.00012	0.00068	0.00092	0.00070	0.00630	0.00770
Benzo(g,h,i)perileno	$1.1495X^2+0.0926X+0.00004$	0.00005	0.00011	0.00021	0.00011	0.00069	0.00091	0.00074	0.00626	0.00774

Fuente: Elaboración propia

VII. CONCLUSIONES

La implementación (verificación) del método de análisis EPA 8270D, en matrices de agua para los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) por parte del Laboratorio Envirotec, nos permite mencionar las siguientes conclusiones:

- Se demuestra que el Laboratorio, luego de evaluar el método EPA 8270 D Rev 4,2007, está en la capacidad de emitir resultados confiables, porque la precisión, veracidad, rango lineal y de trabajo, límite de detección y cuantificación; así como la estimación de la incertidumbre dan resultados satisfactorios a un intervalo de confianza del 95% (p value mayor a 0.05 en las pruebas estadísticas realizadas). El método es aplicable en un rango de concentración de 0.00009 y 0.00800 mg/L, en aguas agrupadas como Aguas de Uso y Consumo Humano, Aguas Naturales y Aguas Residuales.
- Se establecen las condiciones de trabajo para la aplicación del método EPA 8270D para el análisis de PAHs en aguas de la siguiente manera: para la preparación de la muestra se utiliza el método EPA 3510 C (extracción líquido-líquido) y de ser necesario, para la limpieza del extracto (sobre todo en aguas residuales) se aplica el método EPA 3630 C, utilizando la cromatografía de columna empacada con silicagel. Estas dos metodologías anteriormente expuestas se dentro del método 8270D como métodos de apoyo para el tratamiento previo de las muestras antes de aplicar la metodología en sí. El análisis instrumental (EPA 8270 en sí) se realiza por cromatografía de gases acoplado a un detector de masas (GC-MS) mediante Monitoreo de Ion Selectivo (en modo SIM). Las figuras 5.1; 5.2 y la tabla 5.1 lo explican al detalle.
- El límite máximo permisible establecido por el ECA (legislación del Ministerio del Ambiente) acerca de los PAHs, se tiene que para el benzo(a)pireno de la categoría uno es 0.0007 mg/L y 0.0001 mg/L para el de la categoría cuatro. El valor del límite de cuantificación obtenido para este PAH, en el laboratorio, fue 0.00009 mg/L. Caso similar ocurre con el antraceno y el fluoranteno, para quienes el valor obtenido fue 0.00009 mg/L, cuyo valor es menor que 0.0004 mg/L y 0.001 mg/L respectivamente, establecido para estos PAHS por el ECA, en la categoría cuatro.

- Las fuentes (factores) de incertidumbre que influyen en resultado emitido son: la lectura en el equipo, el volumen de concentrado, la dispersión, el sesgo y el volumen de la muestra. Las que más influencia tuvieron fueron las siguientes: Para el nivel 1 que corresponde al agua de uso y consumo humano, la concentración obtenido en la corrida cromatográfica, para el nivel 2 que corresponde al agua natural la concentración obtenido en la corrida cromatográfica y el volumen de concentrado y para el nivel 3 que corresponde al agua residual el volumen de concentrado.

VIII. RECOMENDACIONES

- Luego de un periodo de tiempo al haber realizado corridas del estándar de DFTPP (estándar de 4 componentes para verificar el hardware del equipo GC/MS), establecer un programa de mantenimiento a nivel usuario del mismo (cambio de liner, corte de columna, cambio de septum y limpieza de la fuente del detector). En nuestro caso fue de 15 días. Esto implica realizar también una calibración de las masas con el PFTBA y corrida de una nueva curva de calibración con su ICV respectivo.
- Realizar antes de cada corrida una prueba de aire agua para ver si existen fugas en el sistema, además de un chequeo de las masas del equipo (check tune) y la verificación de las condiciones del cromatógrafo de gases (check list del equipo). De existir una fuga utilizar un equipo de detector de fugas para determinar el lugar de la misma.
- Para el procesamiento de las muestras separar el material de vidrio para la preparación de muestras de contenido en traza con respecto a los usados para la preparación de muestras contaminadas (suelos y aguas residuales industriales con contenido de hidrocarburos), además de enjuagarlos con solvente (diclorometano) antes de enviarse al lavado.
- Agregar agua desionizada (Tipo II) al concentrador de nitrógeno y verificar su nivel en cada jornada de trabajo porque si se seca, formará gotas de agua en el vial que contiene el extracto correspondiente a la muestra., además de verificar que el extracto nunca llegue volumen menor a 1 mL porque de lo contrario se pierden los compuestos semivolátiles.

IX. BIBLIOGRAFIA.





- 1) Ingrid Vives, Joan O. Grimalt, Raimon Guitart. Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y la Salud Humana. Apuntes de Ciencia y Tecnología Nº 3, setiembre del 2001. pp 45-46; 50.
- 2) Instituto Catalán de Oncología Antonio Agudo. Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Acercamiento a su problemática como riesgo laboral”, año 2010. pp 9-14; 19-25.
- 3) Ily Marilú Maza Mejía. Estudio e Implementación de Metodologías para el Análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en Zonas Remotas Frías de los Andes Peruanos. febrero 2013. Pontificia Universidad Católica del Perú pp 12-14; 17; 19; 22; 23.
- 4) Ana Cameán, Manuel Repetto, Ángeles Jos, Isabel Moreno, Silvia Pichardo. Tóxicos formados durante el procesado, preparación y almacenamiento de los alimentos. Toxicología Alimentaria, España, Ediciones Díaz de Santos año 2006. pp 494-495.
- 5) Constance Sthembile Van Zuydam. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Resulting from Wood Storage and Wood Treatment Facilities for Electricity Transmission in Swaziland. University of South Africa, junio 2007. pp 25-26.
- 6) Carlos Mastandrea, Carlos Chichizola, Beatriz Ludueña, Héctor Sánchez, Horacio Álvarez, Andrea Gutiérrez. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. Marzo 2005 pp 27-36.
- 7) Alisa Rummel, James Trosko, Melinda Wilson. Brad Upham. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Bay-like Regions Inhibited Gap Junctional Intercellular Communication and Stimulated MAPK Activity. Toxicological Sciences 49, 11 enero 1999. pp. 232-233.
- 8) Ministerio del Ambiente, Diario Oficial El Peruano. Estándar de Calidad Ambiental para Aguas”, año 2015.
- 9) Norma Técnica Peruana NTP 2014.042:2012: Calidad de Agua. Clasificación de la Matriz Agua para Ensayos Laboratorios. Primera Edición, año 2013. Páginas 1-5.

- 10) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) SW-846 Chapter 4: Organic Analytes, año 2014.
- 11) FAO, Julia Vinagre. Calidad de Métodos Analíticos, Capítulo 13”, año 2017.
- 12) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) SW-846 Method 3630 C Silicagel Cleanup, Revision 3 año 1996.
- 13) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) SW-846: Method 8270 D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, Revisión 4, año 2007.
- 14) Luisa Lucattini, Giulia Poma, Adrian Covaci. A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust, Chemosphere 201, febrero 2018. pp. 467-469.
- 15) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) National Functional Guidelines for Superfund Organic Methods Data Review, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, octubre 2013, pp 95-141.
- 16) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) SW-846 Chapter One, Revisión 1, julio 1992.
- 17) ASTM: American Standard and Test Methods (Estados Unidos) Method D1193 - 99e1: Standard Specification for Reagent Water”, año 1999.
- 18) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) Method 8270 E “Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, Revisión 6, junio 2018
- 19) Skoog, Holler, Nieman. Principio de Análisis Instrumental, Quinta Edición, año 2001. pp 19; 270- 273; 537- 544; 550- 553; 568; 744; 759; 761-780.
- 20) Hans Joachim Hübschmann. Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications, Segunda Edición – Wiley-VCH – Alemania, año 2009, pp 98; 110; 133- 134; 269- 275.
- 21) Elena E. Stashenko, Jairo Rene Martinez GC y GC-MS: Configuración del Equipo versus Aplicaciones” – Universidad Nacional de Santander – Colombia, pp 41-53.

- 22) John W. Dolan. When should an Internal Standard be used” LCGC North America, Volumen 30 Issue 6, pp. 474-480.
- 23) Eurachem. La Adecuación al Uso de Métodos Analíticos”, Primera Edición española, año 2016 pp 12-14; 27-33; 35-37; 16; 23-25; 27-35, 52-53.
- 24) IAS: International Accreditation Service. AC 89: “Accreditation Criteria For Testing Laboratories”, Revisión 9, 27 setiembre, 2018.
- 25) Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits”, año 1996 pp. 1-9; 12-13; 15-17
- 26) IAS: International Accreditation Service. AC 89: “IAS Policy on Proficiency Testing for Laboratories”, Revisión 3, 04 enero 2019.
- 27) Eurachem: Cuantificación de las Medidas de las Incertidumbres Analíticas”, Primera Edición española, año 2012 pp 2-4; 8-28; 60-71
- 28) IAS: International Accreditation Service. AC 89: “IAS Policy Guide on Calibration, Traceability and Measurement Uncertainty for Testing Laboratories
- 29) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) Method 3510 C: “Separation Funnel Liquid – Liquid Extraction”, Revisión 3, diciembre 1996.
- 30) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) Method 8310: “Polynuclear Aromatic Hydrocarbons”, Revisión 0, setiembre 1986.
- 31) EPA: Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos) Method 8081B: “Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography”, Revisión 2, febrero 2007.
- 32) José Luis Chipana Chipana. Validación del Método ASTM D 7237-10 para la determinación de Cianuro Libre por Análisis de Inyección de Flujo (FIA) utilizando la Separación con Membrana de Difusión y Detección Amperométrica”, febrero 2014. Universidad Nacional Mayor de San Marcos pp 94-97.

X. ANEXOS.

Certificados: Estándar Calibración PAHs

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA		 AccuStandard® Inc.		Tel (203) 786-5290 Fax (203) 786-5287 www.AccuStandard.com	
CERTIFICATE OF ANALYSIS					
Catalog No: M-8270-13-ASL Description: Method 8270B - PAH Mix Lot: 213091001-01 Solvent: Dichloromethane (50%) Benzene (50%) Hazards: HIGHLY FLAMMABLE - Refer to SDS for safety info			Date Certified: Jun 11, 2015 Expiration: Jun 11, 2017 Sample Size: 1 mL Components: 16 Storage Condition: Ambient		
   Danger 2			Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes		
Component	CAS #	Purity % (GC/FID)	Prepared Concentration ¹ (µg/mL)	Certified Analyte Concentration ² (µg/mL)	
Acenaphthene	83-32-9	100.0	2002	2002	
Acenaphthylene	208-96-8	99.2	2003	1987	
Anthracene	120-12-7	99.6	2002	1994	
Benz(a)anthracene	56-55-3	98.8	2002	1978	
Benzo(a)pyrene	50-32-8	99.8	2004	2000	
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	99.4	2003	1991	
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	98.9	2003	1981	
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	99.1	2003	1985	
Chrysene	218-01-9	99.8	2003	1999	
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	100.0	2005	2005	
Fluoranthene	206-44-0	97.2	2058*	2000	
Fluorene	86-73-7	98.1	2004	1966	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	99.2	2000	1984	
Naphthalene	91-20-3	98.4	2003	1971	
Phenanthrene	85-01-8	99.5	2003	1993	
Pyrene	129-00-0	98.1	2006	1968	

* Weight compensated to 100% purity.
 A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.
¹ All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11
² Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The Uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM Uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.
 Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values:
 A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater.
 A period (.) is used as a decimal place marker.
 See reverse side for additional information

Certified By: 
 Larry Decker, Organic GC Manager





Page 1 of 1

For use in routine laboratory analysis.


AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001

OR-ORG/IND-001
Rev. 2/11

Estándar Control PAHs




125 Market Street New Haven, CT 06513 USA		 AccuStandard® Inc.		Tel (203) 786-5290 Fax (203) 786-5287 www.AccuStandard.com	
CERTIFICATE OF ANALYSIS					
Catalog No: Z-014G-R Description: PAH Mix Lot: 214011282 Solvent: Dichloromethane (50%) Benzene (50%) Hazards: FLAMMABLE/TOXIC - Refer to SDS for safety info			Date Certified: Jan 23, 2014 Expiration: Jan 23, 2024 Sample Size: 1 mL Components: 17 Storage Condition: Ambient (>5 °C) Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes		
   Danger 2					
Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration* (µg/mL)	Certified Analyte Concentration* (µg/mL)	
Acenaphthene	83-32-9	100.0	2002	2002	
Acenaphthylene	208-98-8	99.2	2000	1984	
Anthracene	120-12-7	99.6	2007	1999	
Benz(a)anthracene	56-55-3	100.0	2003	2003	
Benzo(a)pyrene	50-32-8	99.8	2011	2007	
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	99.7	2010	2004	
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	98.9	2004	1982	
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	99.1	2005	1987	
Chrysene	218-01-9	99.8	2009	2005	
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	99.0	2001	1981	
Fluoranthene	208-44-0	97.2	2058*	2000	
Fluorene	86-73-7	98.1	2004	1986	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	99.2	2013	1997	
Naphthalene	91-20-3	99.5	2005	1995	
Phenanthrene	85-01-8	99.5	2014	2004	
Pyrene	129-00-0	99.1	2001	1983	
Carbazole	86-74-8	99.7	2000	1994	

* Weight compensated to 100% purity.
 A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.
 * All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11
 * Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The Uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM Uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.
 Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values:
 A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater.
 A period (.) is used as a decimal place marker.
 See reverse side for additional information

Certified By: 
 Larry Decker, Organic QC Manager

Page 1 of 1 For use in routine laboratory analysis.
 AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001 QR-ORG/IND-001
Rev. 7/11

Estándar Interno


125 Market Street New Haven, CT 06513 USA		 AccuStandard® Inc.		Tel (203)786-5290 Fax (203)786-5287 www.AccuStandard.com	
<h1>CERTIFICATE OF ANALYSIS</h1>					
Catalog No: Z-014J Description: Internal Standard Mix Lot: 214071181 Solvent: Dichloromethane Hazards: HARMFUL - Refer to SDS for safety info			Date Certified: Jul 14, 2014 Expiration: Jul 14, 2024 Sample Size: 1 mL Components: 6 Storage Condition: Ambient (>5 °C)/Sonicate Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes		
  Warning 2					
Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration* (µg/mL)	Certified Analyte Concentration* (µg/mL)	
Acenaphthene-d10	15087-26-2	100.0	4007	4007	
Chrysene-d12	1719-03-5	98.5	4015	3955	
1,4-Dichlorobenzene-d4	3855-82-1	100.0	4003	4003	
Naphthalene-d8	1146-65-2	100.0	4020	4020	
Perylene-d12	1520-96-3	99.4	4021	3997	
Phenanthrene-d10	1517-22-2	98.6	4008	3952	

A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.

* All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11

* Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The Uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM Uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.

Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values:
 A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater.
 A period (.) is used as a decimal place marker.
 See reverse side for additional information

Certified By: 
 Larry Decker, Organic QC Manager





Page 1 of 4 - Rev. 1

For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001

OR-ORG/NO-001
Rev. 7/11

Surrogado

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA		 AccuStandard® Inc.		Tel (203) 786-5290 Fax (203) 786-5287 www.AccuStandard.com	
CERTIFICATE OF ANALYSIS					
Catalog No: M-8270-SS			Date Certified: Apr 30, 2013		
Description: Method 8270 - Surrogate Standard			Expiration: Apr 30, 2023		
Lot: 213041331			Sample Size: 1 mL		
Solvent: Dichloromethane			Components: 6		
Hazards: HARMFUL - Refer to SDS for safety info			Storage Condition: Ambient (>5 °C)		
 			Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes		
Warning 2			Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes		
Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration ¹ (µg/mL)	Certified Analyte Concentration ² (µg/mL)	
Nitrobenzene-d5	4185-80-0	98.9	4022	3978	
2-Fluorophenol	367-12-4	100.0	4000	4000	
Phenol-d5	4185-82-2	98.5	4006	3946	
p-Terphenyl-d14	1718-51-0	100.0	4001	4001	
2-Fluorobiphenyl	321-80-8	100.0	4004	4004	
2,4,6-Tribromophenol	118-79-6	100.0	4002	4002	
<p>A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.</p> <p>¹ All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11</p> <p>² Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The Uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM Uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.</p> <p>Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values: A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater. A period (.) is used as a decimal place marker.</p> <p>See reverse side for additional information</p>					
			 Certified By: <u>Larry Decker, Organic QC Manager</u>		
Page 1 of 1			For use in routine laboratory analysis.		
AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001					
OR-012/IND-001 Rev. 7/11					

DFTPP

125 Market Street New Haven, CT 06513 USA		 AccuStandard® Inc.		Tel: (203) 786-6290 Fax: (203) 786-6287 www.AccuStandard.com	
CERTIFICATE OF ANALYSIS					
Catalog No: M-625-TS-20X Description: GC/MS Tuning Std for EPA Method 624/625 Lot: 215021082-01 Solvent: Dichloromethane Hazards: HARMFUL - Refer to SDS for safety info			Date Certified: Feb 10, 2016 Expiration: Feb 10, 2018 Sample Size: 1 mL Components: 4 Storage Condition: Ambient (>5 °C)		
  Warning 2			Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes		
Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration ¹ (µg/mL)	Certified Analyte Concentration ² (µg/mL)	
Benzidine	92-87-5	100.0	1001	1001	
Pentachlorophenol	87-86-5	99.0	1001	991	
p,p'-DDT	50-29-3	99.0	1000	990	
DFTPP	5074-71-5	99.0	1000	990	

A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.

¹ All weights are traceable through NIST, Test No. 622-275672-11

² Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration. The Uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. The CRM Uncertainty calculated for this product is ±5%. These values are the expanded uncertainty and represent an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.

Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values: A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater. A period (.) is used as a decimal place marker.

See reverse side for additional information

Certified By: 
 Larry Dedler, Organic QC Manager

Page 1 of 1

For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001

CRM-CRM140-001
PAGE 1/1

Certificado de Calibración de la Probeta de 1 L



LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INACAL - DA CON REGISTRO N° LC - 001



Registro N° LC - 001

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° MV-2034-2015

Fecha de Emisión: 2015-09-23

EXP.: 51376

Página 1 de 2

1. Solicitante : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
2. Dirección : Calle B Mz. C Lote 40 Urb. Panamericana - San Martín de Porres - Lima
3. Instrumento de medición : PROBETA GRADUADA
 - Marca : PYREX
 - Código : IMV-1573 ⁽¹⁾
 - Material : Vidrio
 - Clase : A
 - Procedencia : No indica
 - Valor nominal : 1000 ml
 - División mínima : 10 ml
 - Temperatura de ref. : 20 °C
 - Tipo : EX
4. Lugar de calibración : Laboratorio de Volumen y Densidad de METROIL S.A.C.
5. Fecha de calibración : 2015 - 09 - 22
6. Método de calibración
La calibración se realizó usando el método gravimétrico, según el PC-015: 4° Ed., "Procedimiento para la Calibración de Material Volumétrico de Vidrio" del SNM-INDECOPI.
7. Trazabilidad
Los resultados de la calibración realizada tienen trazabilidad a los patrones nacionales del SNM - INDECOPI, en concordancia con el Sistema Internacional de Unidades de Medida (SI) y el Sistema Legal de Unidades de Medida del Perú (SLUMP).

Los resultados del certificado son válidos sólo para el objeto calibrado y se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones y no deben utilizarse como certificado de conformidad con normas de producto.

Se recomienda al usuario recalibrar el instrumento a intervalos adecuados, los cuales deben ser elegidos con base en las características del trabajo realizado, el mantenimiento, conservación y el tiempo de uso del instrumento.

METROIL S.A.C. no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado de este instrumento o equipo después de su calibración, ni de una incorrecta interpretación de los resultados de la calibración aquí declarados.

Este certificado de calibración es trazable a patrones nacionales o internacionales, los cuales realizan las unidades de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI).

Este certificado de calibración no podrá ser reproducido parcialmente, excepto con autorización previa por escrito de METROIL S.A.C.

El certificado de calibración no es válido sin la firma del responsable técnico de METROIL S.A.C.

Código	Instrumento Patrón	Certificado de Calibración
IA-143	Balanza Analítica Clase: II	MC-1146-2015 / METROIL S.A.C.
IT-219	Termómetro Digital con U = 0,08 °C	T-0888-2015 / METROIL S.A.C.

8. Condiciones de calibración

Temperatura ambiental : Inicio : 20,9 °C ; Final : 21,2 °C
 Humedad ambiental : Inicio : 45,2 % H.R. ; Final : 47,5 % H.R.
 Presión ambiental : 997 mbar

MÓNICA A. SALAZAR RODRÍGUEZ
Jefa del Laboratorio 3

⁽¹⁾ Código indicado en una etiqueta adherida al instrumento.

METROLOGIA E INGENIERIA LINO S.A.C.

Oficina (Ventas - Recepción - Entrega): Av. Venezuela 2040 - Lima - Lima Central Telf.: (51 1) 713-5656 / 713-9080 RPM: # 999072424
 Consulta Técnica: Central Telf: 713-9066 RPM: *481579 E-mail: ventas@metroil.com.pe / Web: www.metroil.com.pe



LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INACAL - DA CON REGISTRO N° LC - 001



INACAL
DA - Perú
Laboratorio de Calibración
Acreditado

Registro N° LC - 001

Certificado de Calibración N° MV-2034-2015
Página 2 de 2

9. Resultados

Indicación ml	Volumen Vertido ml	Desviación ml	Incertidumbre ml	Error Máximo Permisible (°) ± ml
200	198,3	-1,7	1,1	5
600	597,7	-2,3	1,1	5
1000	997,0	-3,0	1,1	5

10. Observaciones

- Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación "CALIBRADO", en el instrumento.
- (*) Error máximo permisible Según Norma ISO 4788:2005 "Laboratory Glassware - Graduated Measuring Cylinders".
- Los resultados están dados a la temperatura de referencia de 20 °C
- El volumen convencionalmente verdadero (volumen vertido) es igual a la indicación más la desviación correspondiente.
- La incertidumbre de la medición ha sido calculada con un factor de cobertura $k=2$ para un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

(FIN DEL DOCUMENTO)



METROLOGIA E INGENIERIA LINO S.A.C.

Oficina (Ventas - Recepción - Entrega): Av. Venezuela 2040 - Lima - Lima Central Telf.: (51 1) 713-5656 / 713-9080 RPM: # 999072424
Consulta Técnica: Central Telf: 713-9066 RPM: *481579 E-mail: ventas@metroll.com.pe / Web: www.metroll.com.pe

Certificado Termohigrómetro



LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INDECOPI - SNA CON REGISTRO N° LC-001



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° T-2885-2014 CON VALOR OFICIAL SEGÚN CÉDULA DE NOTIFICACIÓN N° 191.2011/SNA-INDECOPI

Fecha de emisión: 2014-11-07

Expediente N°: 45028
Pag 1 de 2

1. Solicitante : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
2. Dirección : Calle B Mz. C lote. 40. - Urb. Panamericana -
Independencia - Lima
3. Instrumento calibrado : TERMOHIGRÓMETRO
 - Marca / Fabricante : RADIOSHACK
 - Identificación : Lab-145 (*)
 - Serie : No indica
 - Modelo : 6300699
 - Alcance Temp. : IN: 0 °C a 50 °C / OUT: -50 °C a 70 °C
 - Resolución : IN: 0,1 °C / OUT: 0,1 °C
 - Alcance H.R. : 20 % H.R. a 95 % H.R.
 - Resolución : 1 % H.R.
 - Procedencia : China
 - Ubicación : No indica
4. Lugar de calibración : En el Laboratorio de Temperatura y Humedad de
METROIL S.A.C.
5. Fecha de calibración : Del 2014-11-05 al 2014-11-06
6. Método de calibración
La calibración se realizó por comparación directa según el PC-MT-002 Rev. 06
"Procedimiento de Calibración de Termohigrómetros de METROIL S.A.C."
7. Trazabilidad

Los resultados de la calibración realizada tienen trazabilidad a los patrones nacionales del SNM - INDECOPI, en concordancia con el Sistema Internacional de Unidades de Medida (SI) y el Sistema Legal de Unidades de Medida del Perú (SLUMP)

Código	Instrumento Patrón	Certificado de Calibración
IT-354	Termohigrómetro con incertidumbre del Orden desde 1,4 %H.R. a 1,8 %H.R.	LT-351-2014 / INDECOPI - SNM
IT-350	Termohigrómetro con incertidumbre del Orden desde 1,3 %H.R. a 1,7 %H.R.	LT-440-2014 / INDECOPI - SNM
IT-352	Termohigrómetro con incertidumbre del Orden desde 1,3 %H.R. a 1,7 %H.R.	LT-442-2014 / INDECOPI - SNM
IT-189	Termómetro digital con incertidumbre del Orden desde 0,013 °C a 0,022 °C	LT-340-2014 / INDECOPI - SNM
IT-190	Termómetro digital con incertidumbre del Orden desde 0,013 °C a 0,022 °C	LT-341-2014 / INDECOPI - SNM
IT-288	Termómetro digital con incertidumbre del Orden de 0,07 °C	T-0764-2014 / METROIL S.A.C.
IT-289	Termómetro digital con incertidumbre del Orden de 0,07 °C	T-0762-2014 / METROIL S.A.C.

Los resultados del certificado son válidos sólo para el objeto calibrado y se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones y no deben utilizarse como certificado de conformidad con normas de producto.

Se recomienda al usuario recalibrar el instrumento a intervalos adecuados, los cuales deben ser elegidos con base en las características del trabajo realizado, el mantenimiento, conservación y el tiempo de uso del instrumento.

METROIL S.A.C. no se responsabiliza de los perjuicios que pueda ocasionar el uso inadecuado de este instrumento o equipo después de su calibración, ni de una incorrecta interpretación de los resultados de la calibración aquí declarados.

Este certificado de calibración es trazable a patrones nacionales o internacionales, los cuales realizan las unidades de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI).

Este certificado de calibración no podrá ser reproducido parcialmente, excepto con autorización previa por escrito de METROIL S.A.C.

El certificado de calibración no es válido sin la firma del responsable técnico de METROIL S.A.C.



Ing. MARCO A. MONTALVO CABREJOS
Gerente del Servicio Metroilógico
C.I.P. : 118920

METROLOGIA E INGENIERIA LINO S.A.C.

Oficina (Ventas - Recepción - Entrega): Av. Venezuela 2040 - Lima - Lima Central Telf.: (511) 713-9066 / 713-9080 Nextel: 109*8845 RPM: # 999048181
Consulta Técnica: Central Telf.: 713-9070 / 713-9071 RPM: *481579 Nextel: 832*3234 - E-mail: ventas@metroil.com.pe / web: www.metroil.com.pe

F-M-084 / Mar 2011 / Rev. 05



LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INDECOPI - SNA CON REGISTRO N° LC-001



Registro N° LC-001

Certificado de Calibración N° T-2885-2014
Pag. 2 de 2

8. Condiciones de calibración

Tiempo de estabilización : No menor a 10 min
Profundidad de inmersión del Sensor tipo OUT: 12 cm
Temperatura ambiental: Inicial : 24,8 °C Final : 21,9 °C
Humedad ambiental : Inicial : 59,0 % H.R. Final : 65,5 % H.R.

9. Resultados

PARA EL TERMÓMETRO INTERNO (Tipo IN)

INDICACIÓN DEL TERMÓMETRO (°C)	CORRECCIÓN TERMÓMETRO (°C)	TCV TERMÓMETRO (°C)	INCERTIDUMBRE TERMÓMETRO (°C)
15,1	-0,1	15,0	0,4
25,3	-0,3	25,0	0,4
30,0	0,0	30,0	0,4

Temperatura Convencionalmente Verdadera (TCV) = Indicación del termómetro + Corrección

PARA EL TERMÓMETRO EXTERNO (Tipo OUT)

INDICACIÓN DEL TERMÓMETRO (°C)	CORRECCIÓN TERMÓMETRO (°C)	TCV TERMÓMETRO (°C)	INCERTIDUMBRE TERMÓMETRO (°C)
15,3	-0,30	15,00	0,12
25,1	-0,10	25,00	0,12
44,8	0,20	45,00	0,13

Temperatura Convencionalmente Verdadera (TCV) = Indicación del termómetro + Corrección

PARA EL HIGRÓMETRO

INDICACIÓN DEL HIGRÓMETRO (%H.R.)	CORRECCIÓN (%H.R.)	HRCV (%H.R.)	INCERTIDUMBRE (%H.R.)
39	-4,0	35,0	4,3
61	-1,0	60,0	3,1
85	0,0	85,0	3,4

Humedad Relativa Convencionalmente Verdadera (HRCV) = Indicación del higrómetro + Corrección

10. Observaciones

- Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación "CALIBRADO".
- Antes de la calibración no se realizó ningún tipo de ajuste.
- La incertidumbre expandida de la medición se ha obtenido multiplicando la incertidumbre estándar de la medición por el factor de cobertura $k = 2$ que, para una distribución normal corresponde a una probabilidad de cobertura de aproximadamente 95 %.
- Código de identificación indicado en una etiqueta adherida al instrumento.



FIN DEL DOCUMENTO

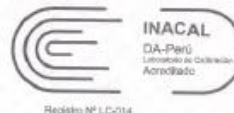
METROLOGIA E INGENIERIA LINO S.A.C.

Oficina (Ventas - Recepción - Entrega): Av. Venezuela 2040 - Lima - Lima Central Tel.: (511) 713-9066 / 713-9080 Nextel: 109*8846 RPM: # 999048181
Consulta Técnica: Central Tel.: 713-9070 / 713-9071 RPM: *481579 Nextel: 632*3234 - E-mail: ventas@metroil.com.pe / web: www.metroil.com.pe

Certificado del Baño de Temperatura



Sociedad de Asesoramiento Técnico S.A.C.
LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR EL
ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INACAL - DA
CON REGISTRO N° LC-014



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° LT-636-2015

SERV - 471-2015
Pág. 1 de 4

1. Cliente : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY SOCIEDAD
ANONIMA CERRADA-ENVIROTEST S.A.C.
Dirección : Cal. B Mz. C Lt. 40 Urb. Panamericana San Martín de Porres -
Lima

Este certificado de calibración documenta la fidelidad a los patrones nacionales o internacionales que realizan las unidades de medida de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI).

2. Equipo de Medición : BAÑO TERMOSTÁTICO
Marca : ORGANOMATION
Modelo : 114
Serie : 2187
Procedencia : U.S.A.
Identificación : LAB-104

Este certificado de calibración es emitido en base a los resultados obtenidos en nuestro laboratorio, es válido únicamente al objeto calibrado en el momento y en las condiciones en que se realizaron las mediciones y no debe ser utilizado como certificado de conformidad.

TERMOMETRO DE MEDICIÓN (*)
Tipo : Digital
Alcance : No indica
Resolución : 0,1 °C
DISPOSITIVO DE CONTROL (*)
Tipo : Digital
Alcance : -199,9 °C a 199,9 °C
Resolución : 0,1 °C
Ubicación : Laboratorio Orgánico 2

Con el fin de asegurar la calidad de sus mediciones se recomienda al cliente recalibrar sus instrumentos y equipos a intervalos apropiados de acuerdo a su uso, conservación y mantenimiento.

Este certificado de calibración sólo puede ser difundido completamente y sin modificaciones. Esta prohibida toda reproducción parcial del presente certificado sin la autorización previa y expresa de SAT.

SAT S.A.C. no se responsabiliza de los perjuicios que puedan ocasionar al uso inadecuado de este instrumento o equipo, ni de una incorrecta interpretación de los resultados del presente certificado.

El certificado de calibración sin la firma y sellos del responsable de SAT, carecen de validez.

3. Fecha y lugar de Calibración :
Fecha de calibración : 2015-12-11
Lugar de calibración : Instalaciones de ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY
SOCIEDAD ANONIMA CERRADA-ENVIROTEST S.A.C.

4. Método de Calibración :
La calibración se efectuó por comparación directa según el procedimiento SAT-DM-01, 3ra. Ed., "Procedimiento para la Calibración de Baños Termostáticos con Tolerancias mayores o iguales a 1 °C", de SAT S.A.C.

5. Trazabilidad :
Los resultados de la calibración tienen trazabilidad a los patrones nacionales del INDECOPI-SNM (INACAL-DM).
Se utilizó el siguiente instrumento patrón:
Termómetro de código LT-TC-03 con 10 sensores de tipo K de códigos (K03-13 al K03-22), con Certificado de Calibración LT-575-2015 de SAT S.A.C.

6. Condiciones ambientales :
Temperatura Mínima : 23,0 °C
Temperatura Máxima : 24,9 °C

7. Condiciones de Calibración :
La calibración se realizó bajo condiciones normales de uso del equipo.

N°	Temperatura de trabajo (°C)	Posición del Controlador (°C)	Porcentaje de carga (%)	Tipo de carga/ muestras
1	35 ± 2	35,0	Aprox. 50	01 gradilla con 32 tubos de ensayo conteniendo diclorometano.

Fecha de emisión: 2015-12-15

Luz M. Valverde
LUZ M. VALVERDE SANTA ANA
Jefe del Laboratorio de Temperatura

Ing. YANET I. MALDONADO PANEZ
Ing. YANET I. MALDONADO PANEZ
Jefe de División de Metrología



Sociedad de Asesoramiento Técnico S.A.C.

**LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR EL
ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INACAL - DA
CON REGISTRO N° LC-014**



Registro N° LC-014

Certificado de Calibración N° LT-636-2015
Pág. 2 de 4

8. Resultados de la Medición:

TEMPERATURA DE TRABAJO : 35 °C ± 2 °C

N°	Tiempo (min)	T. Ind. Term. del equipo T (°C)	NIVEL SUPERIOR					NIVEL INFERIOR					Promedio T	Tmax - Tmin
			P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10		
1	00	35,1	35,0	35,0	35,2	35,3	35,0	34,5	34,5	34,6	34,4	34,5	35,2	1,8
2	02	34,9	35,1	35,0	35,4	35,2	35,8	34,6	34,6	34,7	34,3	34,4	35,2	2,1
3	04	35,0	35,2	35,9	35,3	35,1	35,9	34,7	34,5	34,6	34,5	34,8	35,2	1,8
4	06	34,9	35,3	35,2	35,4	35,2	35,8	34,6	34,6	34,8	34,3	34,5	35,3	2,1
5	08	34,8	35,1	35,1	35,3	35,3	35,0	34,5	34,6	34,7	34,3	34,6	35,3	2,0
6	10	35,2	35,1	35,0	35,2	35,4	35,9	34,4	34,5	34,6	34,4	34,5	35,2	1,8
7	12	35,2	35,2	35,2	35,3	35,5	35,9	34,5	34,6	34,7	34,3	34,4	35,3	2,0
8	14	35,3	35,3	35,3	35,3	35,4	35,0	34,4	34,6	34,8	34,2	34,5	35,3	2,1
9	16	35,3	35,2	35,2	35,2	35,4	35,0	34,6	34,6	35,0	34,3	34,7	35,3	1,9
10	18	35,2	35,3	35,3	35,3	35,3	35,9	34,7	34,7	34,9	34,5	34,9	35,4	1,8
11	20	35,3	35,1	35,2	35,3	35,1	35,0	34,7	34,6	34,8	34,4	34,7	35,3	1,9
12	22	35,2	35,1	35,1	35,2	35,2	35,8	34,6	34,5	34,6	34,3	34,8	35,2	1,9
13	24	35,1	35,3	35,2	35,2	35,3	35,9	34,7	34,5	34,9	34,4	34,6	35,3	1,9
14	26	35,2	35,2	35,0	35,3	35,2	35,8	34,5	34,6	34,7	34,5	34,5	35,2	1,8
15	28	35,3	35,0	35,1	35,2	35,1	35,8	34,6	34,5	34,8	34,3	34,8	35,2	1,9
16	30	35,0	35,1	35,0	35,3	35,0	35,9	34,6	34,5	34,8	34,3	34,8	35,2	1,8
17	32	35,3	35,2	35,2	35,4	35,2	35,8	34,7	34,4	34,6	34,4	34,4	35,2	2,0
18	34	35,0	35,3	35,1	35,3	35,1	35,0	34,8	34,3	34,7	34,5	34,5	35,3	2,0
19	36	35,1	35,1	35,2	35,2	35,0	35,8	34,7	34,4	34,8	34,3	34,7	35,2	1,9
20	38	35,2	35,9	35,0	35,2	35,0	35,7	34,5	34,5	34,9	34,5	34,9	35,2	1,7
21	40	35,0	35,1	35,9	35,0	34,9	35,6	34,7	34,3	34,8	34,4	34,7	35,1	1,8
22	42	34,9	35,2	35,1	35,3	35,1	35,8	34,4	34,5	34,7	34,3	34,5	35,2	2,0
23	44	35,0	35,3	35,2	35,3	35,3	35,0	34,5	34,8	34,8	34,4	34,4	35,3	1,9
24	46	35,1	35,1	35,0	35,2	35,1	35,8	34,6	34,4	34,9	34,5	34,5	35,2	1,8
25	48	35,2	35,8	35,8	35,1	34,9	35,6	34,9	34,3	34,8	34,4	34,7	35,1	1,8
26	50	35,0	35,9	35,9	35,2	35,0	35,6	34,7	34,3	34,8	34,4	34,7	35,2	1,9
27	52	35,0	35,0	35,0	35,3	35,1	35,8	34,5	34,5	34,9	34,5	34,8	35,2	1,8
28	54	35,2	35,2	35,1	35,2	35,0	35,9	34,4	34,6	35,0	34,6	34,9	35,3	1,8
29	56	35,1	35,3	35,3	35,2	35,3	35,0	34,6	34,7	34,9	34,4	34,7	35,3	1,9
30	58	35,0	35,1	35,1	35,1	35,2	35,8	34,8	34,5	34,8	34,3	34,6	35,2	1,8
31	60	35,1	35,2	35,2	35,3	35,1	35,9	34,6	34,8	34,7	34,5	34,5	35,3	1,8
T.PROM		35,1	35,1	35,1	35,2	35,2	35,9	34,6	34,5	34,8	34,4	34,6	35,2	
T.MAX		35,3	35,3	35,3	35,4	35,5	35,9	34,9	34,7	35,0	34,6	34,9		
T.MIN		34,8	35,8	35,8	35,0	34,9	35,8	34,4	34,3	34,5	34,2	34,4		
DTT = (T.MAX-T.MIN)		0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5		



Parámetro	Valor (°C)	Incertidumbre Expandida (°C)
Máxima temperatura medida.	35,4	0,2
Mínima temperatura medida.	34,2	0,2
Desviación de la Temperatura en el Tiempo.	0,6	0,1
Desviación de la Temperatura en el Espacio.	1,8	0,1
Estabilidad Medida (s)	0,30	0,04
Uniformidad Medida	2,1	0,1

JR. ALMIRANTE GUISE N° 2580 LIMA 14 - LIMA - PERÚ - TELEFONO: 206-9260
E-mail: satperu@satperu.com ; metrologia@satperu.com www.satperu.com

FORM-03 / Vers. 1 / Julio 2014



Sociedad de Asesoramiento Técnico S.A.C.
LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR EL
ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INACAL - DA
CON REGISTRO N° LC-014



Registro N° LC-014

Certificado de Calibración N° LT-636-2015
Pág. 3 de 4

T. PROM promedio de la temperatura en una posición de medición durante el tiempo de calibración.
T. prom promedio de las temperaturas en las 10 posiciones de medición para un instante dado.
T. MAX Temperatura máxima
T. MIN Temperatura mínima
DTT Desviación de temperatura en el tiempo.

Para cada posición de medición su "desviación de temperatura en el tiempo" DTT está dada por la diferencia entre la máxima y mínima temperatura registradas en dicha posición.

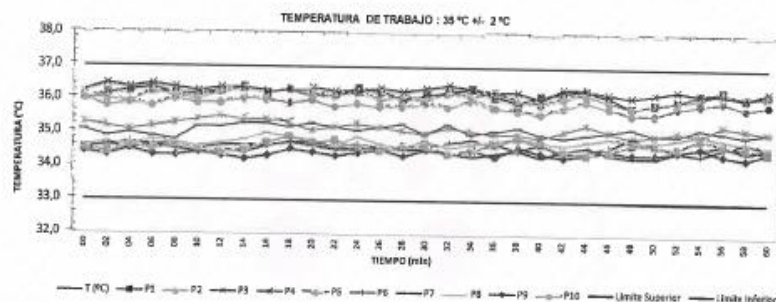
Entre dos posiciones de medición su "desviación de temperatura en el espacio" está dada por la diferencia entre los promedios de temperaturas registradas en ambas posiciones.

La Estabilidad es considerada igual a $\pm 1/2$ máx. DTT

La Uniformidad es la máxima diferencia medida de temperatura entre las diferentes posiciones espaciales para un mismo instante de tiempo.

La Incertidumbre de medición expandida reportada es la incertidumbre de medición estándar multiplicada por el factor de cobertura $k=2$, de modo que la probabilidad de cobertura corresponde aproximadamente a un nivel de confianza del 95 %.

9. Gráfico: Temperatura en el interior del Equipo

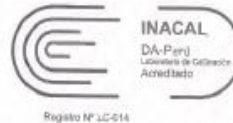


JR. ALMIRANTE GUISE N° 2580 LIMA 14 - LIMA - PERÚ - TELÉFONO: 206-6290
E-mail: satperu@satperu.com / metrologia@satperu.com / www.satperu.com

F-DM-08 /Rev. 1 Julio 2014



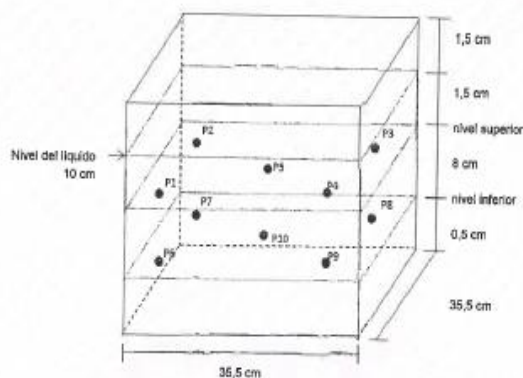
Sociedad de Asesoramiento Técnico S.A.C.
LABORATORIO DE CALIBRACIÓN ACREDITADO POR EL
ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN INACAL - DA
CON REGISTRO N° LC-014



Registro N° LC-014

Certificado de Calibración N° LT-636-2015
Pág. 4 de 4

10. Gráfico: Distribución de los sensores en el equipo



- Los sensores P5 y P10 están ubicados en el centro de sus respectivos niveles.
- Los sensores del P1 al P5 están ubicados a 1,5 cm por debajo del nivel del líquido.
- Los sensores del P6 al P10 están ubicados a 0,5 cm de la base del equipo.
- Los sensores del P1 al P4 y P6 al P9 están ubicados a 4 cm de las paredes laterales y a 4 cm del frente y fondo del equipo.

11. Observaciones:

- Se adjunta una etiqueta de color verde con la indicación CALIBRADO.
- Antes de la calibración no se realizó ningún tipo de ajuste.
- La calibración se efectuó sin tapa.
- El líquido termostático usado durante la calibración fue: agua desionizada.
- La calibración se efectuó 2 horas después de haber encendido el equipo.
- Durante la calibración y bajo las condiciones en que ésta ha sido hecha, el equipo CUMPLE con los límites especificados de temperatura indicados en el ítem 7.
- (*) El dispositivo de control y termómetro del equipo es de Marca: AUTONICS y Modelo: TZN4S.



Certificado de las Jeringas



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° CT-5018 -16

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 12 de Enero del 2016
PROXIMA CALIBRACIÓN : Enero del 2017

EQUIPO : JERINGA MANUAL
FABRICANTE : HAMILTON
MODELO : Cat. 5190-1511
SERIE : NO INDICA

CÓDIGO : JER-2
CAPACIDAD NOMINAL : 100uL
DIVISION MINIMA : 2uL
TEMPERATURA DE REFERENCIA: 20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 59,5
Temperatura : 23,5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

- Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662
- Termohigrometro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestra en la siguiente hoja.
Para la estimación de la incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

- Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrado.
- La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición

Realizado por :

MARIO YAGUI UCHIDA

PE: Em 10
PR:



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L
Departamento de Metrología

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Página 1 de 2

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°5018-16

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
30	30.02	0.02	0.01
50	49.99	-0.01	0.01
100	100.02	0.02	0.01

FE: Ene. 16
FR:

PQ-MW-01
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporacion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
N° CT-5132 -16

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 12 de Mayo del 2016
PROXIMA CALIBRACIÓN : Mayo del 2017

EQUIPO : JERINGA MANUAL
FABRICANTE : AGILENT
MODELO : Cat. 5190-1529
SERIE : NO INDICA

CÓDIGO : JER-9
CAPACIDAD NOMINAL : 1mL
DIVISION MINIMA : 0.02uL
TEMPERATURA DE REFERENCIA: 20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 60.5
Temperatura : 23.5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

-Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662
-Termohigrómetro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestran en la siguiente hoja.
Para la estimación de la incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

-Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrada.
-La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición

Realizado por :


MARIO YAGUI UCHIDA

FE: Ene 10
FC:



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporion.com.pe

RD-1999-01
Página 1 de 2



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°5132-16

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
0.02	0.02001	0.00001	0.00002
0.06	0.06002	0.00002	0.00002
1.00	1.00001	0.00001	0.00002

FE: Ene 10
PRE:

PG-MAN-01
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporion.com.pe



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
N° CT-5130 -16

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 12 de Mayo del 2016
PROXIMA CALIBRACIÓN : Mayo del 2017

EQUIPO	: JERINGA MANUAL	CÓDIGO	: JER-8
FABRICANTE	: AGILENT	CAPACIDAD NOMINAL	: 10 uL
MODELO	: Cat. 5190-1490	DIVISION MINIMA	: 0.2 uL
SERIE	: NO INDICA	TEMPERATURA DE REFERENCIA	: 20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 60.5
Temperatura : 23.5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

-Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662
-Termohigrometro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestran en la siguiente hoja.
Para la estimación de la incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

-Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrada.
-La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición

Realizado por :

MARIO YAGUI-UCHIDA

FE: Ene 10



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L.
Departamento de Metrología

CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporacion.com.pe

FR: 00

FQ-MW-01
Página 1 de 2



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°5130-16

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
1	0.98	-0.02	0.01
5	5.01	0.01	0.01
10	10.01	0.01	0.01

FE: E/19/10
PR:

FQ-MW-01
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090 #976832268
Nextel: 613*4955 987414737

info@corporion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
N° CT-4658 -15

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 14 de Noviembre del 2015
PROXIMA CALIBRACIÓN : Noviembre del 2016

EQUIPO : JERINGA MANUAL
FABRICANTE : AGILENT
MODELO : Cat. 5190-1525
SERIE : NO INDICA

CÓDIGO : JER-6
CAPACIDAD NOMINAL : 500 uL
DIVISION MINIMA : 10 uL
TEMPERATURA DE REFERENCIA: 20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 60.5
Temperatura : 23.5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

-Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662
-Termohigrometro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestran en la siguiente hoja.
Para la estimación de la incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

-Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrada.
-La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición

Realizado por :

MARIO YAGUI UCHIDA

FE: Ena 10
FR:



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

TELEFAX

422-6090
Nextel: 613*4955

RPM/ RPC

#976832268
987414737

E-mail

info@corporacion.com.pe

Página 1 de 2



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
N° CT-4663 -15

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 14 de Noviembre del 2015
PROXIMA CALIBRACIÓN : Noviembre del 2016

EQUIPO	: JERINGA MANUAL	CÓDIGO	: JER-7
FABRICANTE	: HAMILTON	CAPACIDAD NOMINAL	: 25 uL
MODELO	: Cat. 84855	DIVISION MINIMA	: 05 uL
SERIE	: NO INDICA	TEMPERATURA DE REFERENCIA	: 20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 60.5
Temperatura : 23.5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

-Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662
-Termohigrometro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestran en la siguiente hoja.
Para la estimación de la Incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

-Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrada.
-La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición

Realizado por :

MARIO YAGUI UCHIDA

FE: ETS 10
PR:



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporion.com.pe

PQ-MAN-01
Página 1 de 2



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°4658-15

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
100	100.02	0.002	0.01
250	249.97	-0.003	0.01
500	500.01	0.001	0.01

FE: Ene 10
PR:

RQ-MMI-01
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporacion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°4663-15

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
5	4.98	-0.002	0.01
15	14.97	-0.003	0.01
25	25.01	0.001	0.01

FE: Em 10
PR:

PQ-MAN-01
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°4660-15

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
50	50.02	0.02	0.01

FE: Ene 10
PR:

RQ-MW-01
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090 #976832268
Nextel: 613*4955 987414737

info@corporion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
N° CT-4660 -15

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 14 de Noviembre del 2015
PROXIMA CALIBRACIÓN : Noviembre del 2016

EQUIPO	: JERINGA MANUAL	CÓDIGO	: JER-5
FABRICANTE	: AGILENT	CAPACIDAD NOMINAL	: 50uL
MODELO	: Cat. 5190-1504	DIVISION MINIMA	: N/A
SERIE	: NO INDICA	TEMPERATURA DE REFERENCIA:	20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 59.5

Temperatura : 23.5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

-Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662

-Termohigrometro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestran en la siguiente hoja.

Para la estimación de la incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

-Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrada.

-La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del Instrumento de medición

Realizado por :


MARIO YAGUI UCHIDA

FE: Ene 10
FR:



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L.
Departamento de Metrología

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

RQ-MAR-01
Página 1 de 2

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268

987414737

info@corporion.com.pe



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
N° CT-4655 -15

SOLICITANTE : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY S.A.C.
DIRECCION : Calle B Mz C Lote 40 Urb. Panamericana – SMP
FECHA DE CALIBRACIÓN : 14 de Noviembre del 2015
PROXIMA CALIBRACIÓN : Noviembre del 2016

EQUIPO : JERINGA MANUAL
FABRICANTE : HAMILTON
MODELO : Cat. 81175
SERIE : NO INDICA

CÓDIGO : JER-3
CAPACIDAD NOMINAL : 250uL
DIVISION MINIMA : 2.5uL
TEMPERATURA DE REFERENCIA: 20°C

CONDICIONES DE CALIBRACION

Humedad Relativa : 60.5
Temperatura : 23.5

METODO DE CALIBRACION

El instrumento de la referencia ha sido calibrado usando como referencia el procedimiento de método gravimétrico

ESTÁNDARES UTILIZADOS

- Balanza Mettler Toledo UMX5 serie 571517671 con certificado de calibración N° LM-5662
- Termohigrometro FLUKE modelo 971 con certificado de calibración INNOCAL N°TH3793041

RESULTADO

Los resultados de la calibración se muestra en la siguiente hoja.
Para la estimación de la incertidumbre se ha utilizado un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza de 95%

OBSERVACIONES

- Se colocó una etiqueta autoadhesiva con la indicación calibrada.
- La periodicidad de la calibración esta en función del uso, conservación y mantenimiento del instrumento de medición

Realizado por :

MARIO YAGUI UCHIDA

FE: Ene-10
FR:



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

TELEFAX

422-6090
Nextel: 613*4955

RPM/ RPC

#976832268
987414737

E-mail

info@corporion.com.pe

PQ-MMM-01
Página 1 de 2



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

INFORME DE V.O N°4655-15

VOLUMEN NOMINAL (uL)	VOLUMEN VERTIDO (uL)	DESVIACION (uL)	INCERTIDUMBRE (uL)
50	50.02	0.02	0.01
150	149.99	-0.01	0.01
150	150.02	0.02	0.01

FE: Ene 10
PR:

PQ: HNA-CI
Página 2 de 2

CORPORACION METROLOGICA ORION SRL

TELEFAX

RPM/ RPC

E-mail

Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304
Lima 14, Perú

422-6090
Nextel: 613*4955

#976832268
987414737

info@corporion.com.pe

Certificado Concentrador de Vidrio



CORPORACION METROLOGICA ORION S.R.L

N° CT – 3500 - 15

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN N° CT – 3500 – 15

1. Solicitante : ENVIRONMENTAL TESTING LABORATORY SOCIEDAD ANONIMA
CERRADA – ENVIROTEST S.A.C.

2. Dirección : Cal. B Mza. C Lote 40 Urb. Panamericana – San Martín de Porres
- Lima

3. Equipo calibrado : CONCENTRADOR DE VIDRIO
Marca / Fabricante : SUPELCO
Modelo : CAT N° 29366-U
Serie : NO INDICA
Ventilación : AIRE
Capacidad Nominal : 5 mL
División Mínima : 1 mL
Código : CONC-1
Fecha de Calibración : 15 de Diciembre del 2015
Próxima Calibración : Diciembre del 2016

Este certificado de calibración documenta la trazabilidad a los patrones nacionales o internacionales que realizan las unidades de medida de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI).

Este certificado de calibración es emitido en base a los resultados obtenidos en nuestro laboratorio, es válido únicamente al objeto calibrado en el momento y en las mediciones y no debe ser utilizado como certificado de conformidad.

Con el fin de asegurar la calidad de sus mediciones se recomienda al cliente recalibrar sus instrumentos y equipos a intervalos apropiados de acuerdo a su uso, conservación y mantenimiento.

Este certificado de calibración puede ser difundido completamente y sin modificaciones. Está prohibida toda reproducción parcial del presente certificado sin la autorización previa y expresa de Corporación Metrologica Orion S.R.L.

Corporación Metrologica Orion S.R.L. no se responsabiliza de los perjuicios que puedan ocasionar el uso inadecuado de este instrumento o equipo, ni de una incorrecta interpretación de los resultados del presente certificado.

4. Condiciones Ambientales de Calibración.
Temperatura: $20.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Humedad Relativa: $65.0 \pm 1.0\%$

5. Procedimiento de Calibración
Se basa en el procedimiento PC-015 Procedimiento para la Calibración del Material Volumétrico.

Realizado por: Mario Yagui Uchida
MARIO YAGUI UCHIDA



CORPORACIÓN METROLÓGICA ORION SRL

FE: Ene 10

Dirección: Av. Prolg. Iquitos N° 2487 Of. 304 - Lima 14 – Perú
Telefax: 422-6090 Nextel: 613*4955 Movistar: 976832268 Claro: 987414737
Email: info@corporacion.com.pe

Página 01

FC-CAL-07



6. Estándares Utilizados :

PATRÓN	MODELO	N° CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
Balanza Mettler Toledo	UMXS	LM-5662
Termohigrómetro Fluke	971	TH37930416

7. Resultados

VALOR NOMINAL	VOLUMEN CONTENIDO	DESVIACIÓN	INCERTIDUMBRE
mL	mL	mL	mL
1	0.91240	-0.08760	±0.153
3	2.91006	-0.08994	±0.156
5	4.85077	-0.14923	±0.158

Certificado de Verificación Operacional GC-MS



CERTIFICADO DE OPERATIVIDAD

Declaración del Resultado Obtenido en la Verificación Operacional del Cromatógrafo de Gases, Detector de Masas y Software Agilent Masshunter.

- ☒ La Verificación Operacional del Cromatógrafo de Gases, Detector y Software asociado cumple con las especificaciones establecidas por Agilent Technologies.
- ☒ La Verificación Operacional fue superada satisfactoriamente.

EQUIPO	MARCA	MODELO	SERIE
Cromatógrafo de Gases	Agilent Technologies	7890A	CN12521011
Automuestreador Combipal	Pal Technologies	MXV 02-01B	1212680
Detector de Masas	Agilent Technologies	5975C	US81819264


Ubicación : Laboratorio Orgánico
Environmental Testing Laboratory
(Envirotest S.A.C)
Calle B Mz C lote 40 Urb Panamericana
San Martín de Porres

Responsable del Servicio : Javier Paredes Ramos.

Fecha : Enero 22, 2016

RECOMENDACIONES:

Nombre y firma del usuario : 

Firma del responsable del servicio : 



Verificación Operacional:

Cromatógrafo de Gases 7890A acoplado a Detector de Masas
5975C

Instrumento ID	LAB-205
----------------	---------

Cliente : Environmental Testing Laboratory
(Envirotest S.A.C)

Dirección : Calle B Mz C lote 40 Urb Panamericana
San Martín de Porres

Responsable: Pedro Altamirano

DETALLES DEL INSTRUMENTO

Este documento aplica para el sistema con la siguiente configuración.

Sistema de Cromatografía de Gases GC 7890A

Fabricante	Agilent Technologies		
Modelo	Número de Serie	Firmware	
7890A (G3440A)	CN12521011	A.01.14	
Verificado por	Javier Paredes	Fecha	Enero 21, 2016

- Puerto de inyección Frontal: Split/Splitless
- Detector Frontal: Detector Masas (MSD)

Automuestreador

Fabricante	Agilent Technologies		
Modelo	Número de Serie	Firmware	
PAL Sampler MXY 02-01B	1212680	2.5.2	
Verificado por	Javier Paredes	Fecha	Enero 21, 2016

Detector de Masas (Mass Spectrometer Detector – MSD)

Fabricante	Agilent Technologies		
Modelo	Número de Serie	Firmware	
5975C (G3170A)	US81819264	1.00.68	
Verificado por	Javier Paredes	Fecha	Enero 21, 2016

Estación de Trabajo

Descripción	CPU para adquisición de datos		
Fabricante	Hewlett Packard		
Número de Modelo	Small Form Factory		
Número de Serie	MJ00LBSM		
Revisión de Software	Agilent Masshunter B.07.02		
Sistema Operativo	Microsoft ® Windows 7 Enterprise		
Verificado por	Javier Paredes	Fecha	Enero 21, 2016

RESULTADOS

Pruebas Generales del Sistema

Inspección del Sistema		
Test	Criterio de Aceptación	
1	El sistema está operando en condiciones apropiadas, no hay daño físico.	
2	Existen condiciones de seguridad y condiciones ambientales para la operación del sistema.	
3*	Los gases requeridos están presentes y con apropiada presión de trabajo.	
Pasa/Falla	Verificado por	Fecha
PASA	Javier Paredes	Enero 21, 2016
* Pureza sugerida 99.9995% para Gas Air/H ₂ /He.		

Seguridad Básica y Operación		
Test	Criterio de Aceptación	
Confirmación de equipo aterrizado	Existe continuidad entre el chasis y la tierra.	
Prueba de encendido	Se realiza completa, sin reportar errores.	
Límite de Temperatura	Temperatura por encima del límite es rechazada	
Apagado de seguridad del Horno	Ventilador y Horno se apagan cuando la puerta se abre.	
Pasa/Falla	Verificado por	Fecha
PASA	Javier Paredes	Enero 21, 2016

Configuración del Instrumento-Pruebas Específicas

Prueba de fuga en Puerto de Inyección Frontal		
	Valor medido (psi)	Límite de Aceptación (psi)
Lectura Presión Inicial (P_i)	25.000	> 10.0
Lectura Presión Final (P_f)	24.753	NA
Diferencia ($P_D = P_i - P_f$)	0.247	≤ 2.0
Pasa/Falla	Verificado por	Fecha
PASA	Javier Paredes	Enero 21, 2016

Nota: Se realizó prueba de fugas de las líneas de gases.

Prueba de Repetibilidad – Estándar FID

Chemical Performance Test (Modo de Inyección Manual)		
	Valores Medidos	Límites de aceptación / Precisión d Area (%RSD)
Área de Respuesta C_{13}^*	3.438	$\leq 5\%$ RSD
Area de Respuesta C_{14}^*	4.825	$\leq 5\%$ RSD
Area de Respuesta C_{15}^*	2.302	$\leq 5\%$ RSD
Área de Respuesta C_{16}^*	2.819	$\leq 5\%$ RSD
Precisión del tiempo de retención (RSD)**	0.015	$\leq 0.50\%$
Pasa/Falla	Verificado por	Fecha
PASA	Javier Paredes	Enero 21, 2016

* La respuesta del pico es el promedio de todas las inyecciones.
**En el Cálculo de Precisión se usa el valor máximo obtenido.

Prueba de Señal Ruido – Estándar OFN

Noise, Wander, and Drift Test		
	Valores Medidos	Límites de aceptación
Señal Ruido	580.9	$\geq 200:1$ Para bomba de difusión
Pasa/Falla	Verificado por	Fecha
PASA	Javier Paredes	Enero 22, 2016

Estándar de Evaluación FID	
Numero de parte usada	5188-5372
Número de Lote	CL-3415
Fecha de Expiración	30-Sep-2017

Estándar de Evaluación OFN	
Numero de parte usada	5188-5348
Número de Lote	CL-2959
Fecha de Expiración	31-Aug-2016

Columna Capilar	
Numero de parte usada	19091J-413 (HP-5)
Columna ID*	USA604125H
Verificado por / fecha	Javier Paredes / Enero 21, 2016
* La identificación de la columna puede ser el número de serie.	

CERTIFICACION DEL SISTEMA

OQ/PV Certificación

Declaración del Tipo de Certificación	
Certificación Tipo*	RECURRENTE
* Es inicial (al momento de la instalación) o recalificación (recurrente).	

El sistema Cromatógrafo de Gases 7890A / Pal Sampler / MSD 5975C obtuvo el siguiente resultado.

EL RESULTADO DE LAS PRUEBAS FUE APROBATORIO.

Se adjunta reporte de resultados de las pruebas químicas, prueba de ruido y certificado del estándar.

ACEPTACION

Pedro Chamorro
Nombre del Cliente

Firma

22-ENERO-2016
Fecha

Javier Paredes Ramos
Nombre del Ing. de Servicio

Firma

Enero 22-2016
Fecha

Valores Estadísticos para la prueba “t” 32

		Niveles de Significancia DOS COLA								
		0.500	0.250	0.200	0.100	0.050	0.025	0.020	0.010	0.005
1		1.00	2.41	3.08	6.31	12.71	25.45	31.82	63.66	127.32
2		0.82	1.60	1.89	2.92	4.30	6.21	6.96	9.92	14.09
3		0.76	1.42	1.64	2.35	3.18	4.18	4.54	5.84	7.45
4		0.74	1.34	1.53	2.13	2.78	3.50	3.75	4.60	5.60
5		0.73	1.30	1.48	2.02	2.57	3.16	3.36	4.03	4.77
6		0.72	1.27	1.44	1.94	2.45	2.97	3.14	3.71	4.32
7		0.71	1.25	1.41	1.89	2.36	2.84	3.00	3.50	4.03
8		0.71	1.24	1.40	1.86	2.31	2.75	2.90	3.36	3.83
9		0.70	1.23	1.38	1.83	2.26	2.69	2.82	3.25	3.69
10		0.70	1.22	1.37	1.81	2.23	2.63	2.76	3.17	3.58
11		0.70	1.21	1.36	1.80	2.20	2.59	2.72	3.11	3.50
12		0.70	1.21	1.36	1.78	2.18	2.56	2.68	3.05	3.43
13		0.69	1.20	1.35	1.77	2.16	2.53	2.65	3.01	3.37
14		0.69	1.20	1.35	1.76	2.14	2.51	2.62	2.98	3.33
15		0.69	1.20	1.34	1.75	2.13	2.49	2.60	2.95	3.29
16		0.69	1.19	1.34	1.75	2.12	2.47	2.58	2.92	3.25
17		0.69	1.19	1.33	1.74	2.11	2.46	2.57	2.90	3.22
18		0.69	1.19	1.33	1.73	2.10	2.45	2.55	2.88	3.20
19		0.69	1.19	1.33	1.73	2.09	2.43	2.54	2.86	3.17
20		0.69	1.18	1.33	1.72	2.09	2.42	2.53	2.85	3.15
21		0.69	1.18	1.32	1.72	2.08	2.41	2.52	2.83	3.14
22		0.69	1.18	1.32	1.72	2.07	2.41	2.51	2.82	3.12
23		0.69	1.18	1.32	1.71	2.07	2.40	2.50	2.81	3.10
24		0.68	1.18	1.32	1.71	2.06	2.39	2.49	2.80	3.09
25		0.68	1.18	1.32	1.71	2.06	2.38	2.49	2.79	3.08
26		0.68	1.18	1.31	1.71	2.06	2.38	2.48	2.78	3.07
27		0.68	1.18	1.31	1.70	2.05	2.37	2.47	2.77	3.06
28		0.68	1.17	1.31	1.70	2.05	2.37	2.47	2.76	3.05
29		0.68	1.17	1.31	1.70	2.05	2.36	2.46	2.76	3.04
30		0.68	1.17	1.31	1.70	2.04	2.36	2.46	2.75	3.03
31		0.68	1.17	1.31	1.70	2.04	2.36	2.45	2.74	3.02
32		0.68	1.17	1.31	1.69	2.04	2.35	2.45	2.74	3.01
33		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.35	2.44	2.73	3.01
34		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.35	2.44	2.73	3.00
35		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.34	2.44	2.72	3.00
36		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.34	2.43	2.72	2.99
37		0.68	1.17	1.30	1.69	2.03	2.34	2.43	2.72	2.99
38		0.68	1.17	1.30	1.69	2.02	2.33	2.43	2.71	2.98
39		0.68	1.17	1.30	1.68	2.02	2.33	2.43	2.71	2.98
40		0.68	1.17	1.30	1.68	2.02	2.33	2.42	2.70	2.97
		0.250	0.125	0.100	0.050	0.025	0.013	0.010	0.005	0.003
		Niveles de Significancia UNA COLA								

Valores estadísticos para la prueba de Cochran

$$\alpha = 0.05$$

k	n													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.998	0.975	0.939	0.905	0.877	0.853	0.833	0.815	0.801	0.788	0.734	0.660	0.581	0.500
3	0.966	0.870	0.797	0.745	0.707	0.677	0.653	0.633	0.616	0.602	0.546	0.474	0.403	0.333
4	0.906	0.767	0.684	0.628	0.589	0.559	0.536	0.517	0.501	0.488	0.436	0.372	0.309	0.250
5	0.841	0.683	0.598	0.544	0.506	0.478	0.456	0.438	0.424	0.411	0.364	0.306	0.251	0.200
6	0.780	0.616	0.532	0.480	0.444	0.418	0.398	0.381	0.368	0.356	0.313	0.261	0.211	0.166
7	0.727	0.561	0.480	0.430	0.397	0.372	0.353	0.338	0.332	0.315	0.275	0.227	0.183	0.142
8	0.679	0.515	0.437	0.391	0.350	0.336	0.318	0.304	0.292	0.282	0.246	0.202	0.161	0.125
9	0.638	0.477	0.402	0.358	0.328	0.306	0.290	0.276	0.265	0.256	0.222	0.182	0.144	0.111
10	0.602	0.445	0.373	0.331	0.302	0.282	0.266	0.254	0.243	0.235	0.203	0.165	0.130	0.100

$$\alpha = 0.01$$

k	n													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.999	0.995	0.979	0.958	0.937	0.917	0.898	0.882	0.867	0.853	0.794	0.706	0.606	0.500
3	0.993	0.942	0.883	0.831	0.793	0.760	0.733	0.710	0.691	0.674	0.605	0.515	0.423	0.333
4	0.967	0.864	0.781	0.711	0.676	0.641	0.612	0.589	0.570	0.553	0.488	0.405	0.325	0.250
5	0.927	0.788	0.693	0.632	0.587	0.553	0.525	0.503	0.485	0.469	0.409	0.335	0.264	0.200
6	0.882	0.721	0.625	0.563	0.519	0.486	0.460	0.440	0.422	0.408	0.352	0.285	0.222	0.166
7	0.837	0.664	0.568	0.508	0.465	0.434	0.410	0.391	0.375	0.361	0.310	0.249	0.192	0.142
8	0.794	0.615	0.520	0.462	0.422	0.393	0.370	0.352	0.337	0.324	0.277	0.221	0.170	0.125
9	0.754	0.572	0.481	0.425	0.387	0.359	0.337	0.320	0.306	0.295	0.251	0.199	0.152	0.111
10	0.717	0.535	0.446	0.393	0.357	0.330	0.310	0.294	0.281	0.270	0.228	0.181	0.137	0.100

Valores Críticos para la Prueba de Grubbs

p	Uno más grande o uno más pequeño		Dos más grandes o dos más pequeños	
	Superior a 1%	Superior a 5%	Inferior a 1%	Inferior a 5%
3	1,155	1,155	—	—
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,058 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

p: Número de laboratorios a un nivel dado.

Indicadores Estadísticos “h” y “k” de Mandel

Laboratorio	h de Mandel	
	al 1%	al 5%
3	1,15	1,15
4	1,49	1,42
5	1,72	1,57
6	1,87	1,66
7	1,98	1,71
8	2,06	1,75
9	2,13	1,78

k de Mandel al 5%									
Laboratorio / Datos	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35

Prueba de Aptitud



6390 Joyce Drive Phone 303-940-0033
100 Fax 888-283-0269
Golden, CO 80403 www.phenova.com

Final Report - Rapid Return™

Study: R18697

Opening Date: October 12, 2016 - Closing Date: February 28, 2017

Laboratory: Environmental Testing Laboratory S.A.C.
calle b m z c lote 40
urb panamericana
lima, lima lima 31
PERU

Contact: Mr. Pedro Cesar Altamirano Pizarro, Organic Laboratory Manager
15223758

EPA Lab ID:

EPH in Water (RR-EPH-USTW)								Lot #: R18697-14		
NELAC Code	Analyte	Analysis Date	Analyst	Method Code	Method Description	Units	Assigned Value	Result	Acceptance Limits	Evaluation
Additional State Specific Analytes										
6222	C9 - C18 Aliphatic Hydrocarbons					µg/L	547		219 - 1090	NR
6218	C19 - C36 Aliphatic Hydrocarbons					µg/L	459		184 - 919	NR
6232	C11-C22 Aromatic Hydrocarbons	11/8/2016	PAPI KMM		MADEP EPH Rev 1.1 (May 1994)	µg/L	1920	1330	766 - 3830	Acceptable
6219	C8 - C10 Aliphatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	132		13.2 - 264	NR
5300	>C10 - C12 Aliphatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	147		28.4 - 295	NR
6212	>C12 - C16 Aliphatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	130		13.0 - 260	NR
6214	>C16 - C21 Aliphatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	137		13.7 - 274	NR
6216	>C21 - C34 Aliphatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	459		45.9 - 919	NR
5314	C8 - C10 Aromatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	<300			NR
5308	>C10 - C12 Aromatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	772		167 - 1540	NR
6226	>C12 - C16 Aromatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	612		187 - 1220	NR
6228	>C16 - C21 Aromatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	321		98.1 - 641	NR
6231	>C21 - C34 Aromatic Hydrocarbons (WA)					µg/L	211		64.6 - 422	NR
5500	Acenaphthene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	612	405.1	245 - 855	Acceptable
5505	Acenaphthylene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5555	Anthracene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	321	240.4	128 - 449	Acceptable
5575	Benzo(a)anthracene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5585	Benzo(b)fluoranthene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5600	Benzo(k)fluoranthene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	211	87.85	84.4 - 296	Acceptable
5590	Benzo(g,h,i)perylene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5580	Benzo(a)pyrene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5855	Chrysene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5895	Dibenzo(a,h)anthracene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
6265	Fluoranthene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
6270	Fluorene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
6315	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
6385	2-Methylnaphthalene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
5005	Naphthalene	1/25/2017	PAPI KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	772	496.7	309 - 1080	Acceptable



6390 Joyce Drive Phone 303-940-0033
100 Fax 866-283-0269
Golden, CO 80403 www.phenova.com

Final Report - Rapid Return™

Study: R18697

Opening Date: October 12, 2016 - Closing Date: February 28, 2017

Laboratory: Environmental Testing Laboratory S.A.C.
calle b mz c lote 40
urb panamericana
lima, lima lima 31
PERÚ

Contact: Mr. Pedro Cesar Altamirano Pizarro, Organic Laboratory Manager
15223758

EPA Lab ID:

EPH in Water (RR-EPH-USTW) cont'd										Lot #: R18697-14
NELAC Code	Analyte	Analysis Date	Analyst	Method Code	Method Description	Units	Assigned Value	Result	Acceptance Limits	Evaluation
Additional State Specific Analytes cont'd										
6615	Phenanthrene	1/25/2017	PAP/ KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable
6665	Pyrene	1/25/2017	PAP/ KMM		EPA 8270 D Rev 4 (Feb 2007)	µg/L	<50	<50		Acceptable